

A. CYCLOBUTANRINGE ALS σ^2 -KOMPONENTEN IN PERICYCLISCHEN PROZESSEN

Strukturelle Grenzen trishomobenzoider Übergangszustände

B. BEITRÄGE ZUR $[2\pi + 2\sigma]$ -CYCLOADDITION

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
HANS PETER SCHAL
aus Heide

1980

1901

A. CYCLOBUTANRINGE ALS σ^2 -KOMPONENTEN IN PERICYCLISCHEN PROZESSEN

Strukturelle Grenzen trishomobenzoider Übergangszustände

B. BEITRÄGE ZUR $[2\pi + 2\sigma]$ -CYCLOADDITION

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
HANS PETER SCHAL
aus Heide

1980

Dekan: Prof. Dr. K. H. Bauer
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. H. Prinzbach
Referent: Prof. Dr. H. Prinzbach
Korreferent: Prof. Dr. W. Eberbach

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

27. Januar 1981



Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Prinzbach, danke ich sehr herzlich für die stete Förderung sowie das ausgiebige und anregende Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy AG, Basel) und Herrn Dr. D. Hunkler bin ich für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher NMR-Spektren Dank schuldig.

Herrn Dr. H.-D. Beckhaus und Frau J. Geiselman danke ich für die Durchführung und Diskussion von EFF-Rechnungen.

Herrn Dr. H. Mäder (BASF AG, Ludwigshafen) verdanke ich die GC-MS-Analysen.

Frau Dr. G. McMullen danke ich für ihre Hilfe bei den Thermo-lyseversuchen.

Meiner Frau danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

Mein Dank gilt ferner allen Kollegen, die durch Anregungen und Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.



Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

- 1.) H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler, Tetrahedron Lett.
1978, 2195
- 2.) H. Prinzbach (Autoreferat), Chimia 33, 332 (1979)
- 3.) H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler, H. Fritz, Angew.
Chem. 92, 575 (1980)

Meinen Eltern

Margot, Simon und ?

... die moderne wissenschaftliche Wahrheitssuche ist eingeengt durch das so fruchtbare Prinzip der Entscheidbarkeit der Fragen. "Was suchen Sie im Lichtkegel dieser Straßenlaterne?" - "Meinen Hausschlüssel." - "Haben Sie ihn hier verloren?" - "Nein." - "Warum suchen Sie dann hier?" - "Weil ich hier wenigstens etwas sehe." Die lebenswichtigen Fragen sind nicht die am leichtesten entscheidbaren. Entscheidbare Theorie ist nicht Kontemplation des höchsten Sinns.

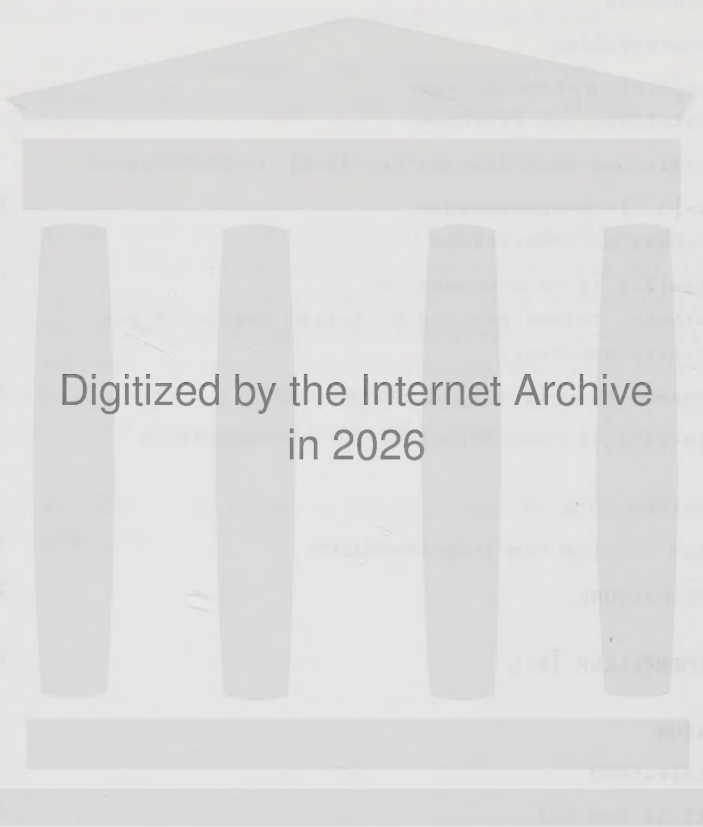
C.F. von Weizsäcker, 'Die Wissenschaft ist noch nicht erwachsen', DIE ZEIT 42, 33 (1980)

Auch die Frage nach der Konzertierteit einer Reaktion wurde eingehend erörtert. Man einigte sich schließlich auf die folgende Definition: nicht konzertierte, etwas konzertierte, mäßig konzertierte, fast vollkommen konzertierte, konzertierte. Infolge des zustimmenden Kopfnickens eines bekannten Elektrozykloreversionisten dürften diese Bezeichnungen als verbindlich in die nächsten Auflagen der Lehrbücher eingehen.

Zitiert aus Aprilheft v. Nachr. Chem. Tech. 28,
256 (1980)

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I EINLEITUNG	1
II ALLGEMEINER TEIL A	
1. Einführung	6
2. Ketonvorstufen	10
3. Bis-[2.X]- σ -homobenzole <i>Darstellung und Struktur</i>	41
4. Thermisches Verhalten der Bis-[2.X]- σ -homobenzole	86
5. Bis-[3.1]- σ -homobenzole <i>Synthese und Thermolyse</i>	114
6. Tris-[2.1.1]- σ -homobenzole <i>Synthese, Thermolyse und Photolyse (Nachweis von cis-Bishomobenzol)</i>	125
7. Mono-oxa-tris-[2.1.1]- σ -homobenzole	163
8. Tris-[3.1.1]- und Tris-[3.2.1]- σ -homobenzole	170
ALLGEMEINER TEIL B	
Beiträge zur $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition	184
ZUSAMMENFASSUNG	208
III EXPERIMENTELLER TEIL	210
LITERATUR	
zur Einleitung	4
zu Teil II und III	305

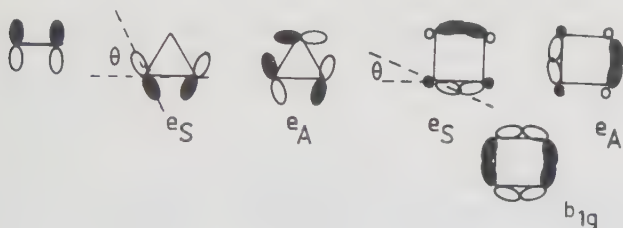


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0004

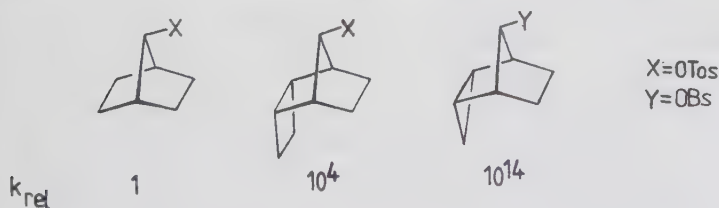
EINLEITUNG

Die C-C-Bindungen des Cyclopropanes und Cyclobutans haben auf Grund ihrer Valenzwinkelaufweitung - abgestuften - π -Charakter. Dies ist in ihren VB- bzw. MO-Modellen verdeutlicht¹⁻⁵⁾.

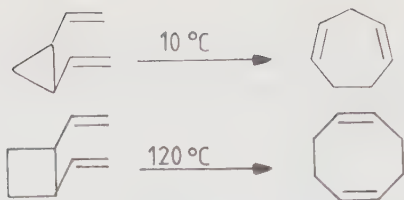


Der stärkere 'bent-bond'-Charakter der p-Orbitale in Cyclopropanen ($\theta=21^{\circ}26'$)⁶⁾ verschafft diesen gegenüber Cyclobutanen ($\theta=7^{\circ}22'$ ^{6a)}; 10.7° ⁷⁾) einen größeren Vorteil bei der π -Beteiligung in pericyclischen Prozessen⁸⁾.

Für ionische Spezies findet sich ein überzeugender kinetischer Effekt bei der Solvolyse von Tosylaten und Brosylaten überbrückter polycyclischer Verbindungen^{9,10)}. Die Stabilisierung der dabei auftretenden Ionen ist ein typischer Ausdruck von Homoaromatizität¹¹⁾.



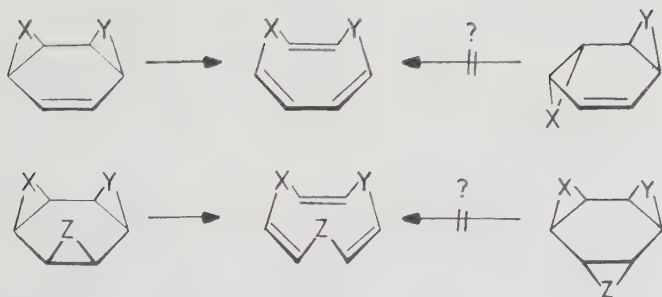
Markante Geschwindigkeitsunterschiede treten jedoch nicht nur dann auf, wenn grundzustandsstabilisierte, geladene Intermediate angelaufen werden, sondern auch bei der Einstellung von Übergangszuständen in Neutralsystemen. Als Paradebeispiele können die Cope-Umlagerung von Divinylcyclopropanen und Divinylcyclobutanen¹²⁻¹⁴⁾ sowie die Thermolyse polycyclischer Azoverbindungen¹⁵⁾ gelten.



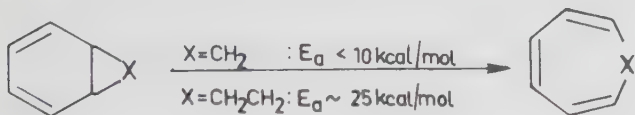
Eine essentielle Voraussetzung für die Leichtigkeit der genannten Reaktionen ist neben dem 'bent-bond'-Charakter der kleinen Ringe auch deren günstige relative Anordnung gegenüber den beteiligten Nachbarorbitalen, wie sie sich im Unterschied von cis- und trans-Divinylcyclopropanen¹³⁾ bzw. -butanen^{13,14)} manifestiert ($\Delta\Delta H^{\ddagger} \sim 11$ kcal/mol).*

Neuere, eindrucksvolle Testobjekte für die generelle Bedeutung stereoelektronischer Faktoren in pericyclischen Prozessen sind die cis- und trans- σ -Homobenzole¹⁶⁾: cis-Bis- und cis-Tris- σ -homobenzole mit $X, Y, Z = \text{CH}_2, \text{NR}, \text{O}$ gehen sehr viel leichter Cycloreversion (Retro-Diels-Alder-bzw. Retro-Homo-Diels-Alder-Reaktion) ein als ihre trans-Isomeren. Der Grund: Delokalisierte 6e-Übergangszustände sind aus den cis-Verbindungen durch all-disrotatorische Öffnungsprozesse (gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln¹⁷⁾ erlaubte $[2s+2s+2s]$ -Reaktionen) gut zugänglich. Trans-Systeme sind in dieser Hinsicht benachteiligt, entweder aus stereoelektronischen ($2s+2a+2a$) oder aber, bei einem $[2s+2s+2s]$ -Modus, aus thermodynamischen Gründen (Kompression einwärts-drehender Wasserstoffe; trans-Doppelbindungen in den entstehenden 8- oder 9-Ringen).

* 1 kcal/mol = 4.186 kJ/mol

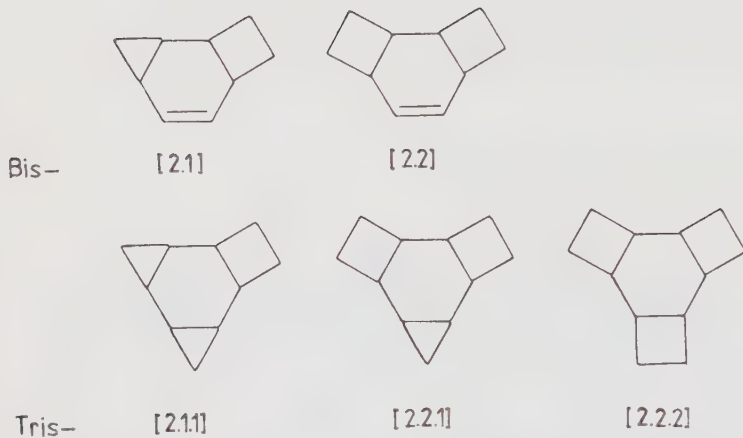


Die geringere (Perimeter-)Reaktivität des Vierringes spiegelt sich möglicherweise bereits in der deutlich verschiedenen kinetischen Stabilität von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien und Norcaradien^{18,19)} wider.



Sukzessive Substitution der Dreiringe durch Vierringe sollte die Richtigkeit der Vorstellungen untermauern: Da die Spannungsenthalpiedifferenz von Cyclopropan und Cyclobutan gering ist ($\Delta H_{sp} = 1.4 \text{ kcal/mol}$ ²⁰⁾), muß sich die Diskrepanz im 'bent-bond'-Charakter mit fortschreitender Substitution stärker auswirken. Wenn also das Konzept des homoaromatischen Übergangszustandes für Bis-[2.X]- bzw. Tris-[2.X.Y]- σ -homobenzole gültig ist, dann erwartet man, daß (i) eine Überlappung der beteiligten Zentren zunehmend später auf der Reaktionskoordinate (d.h. nach fortgeschrittenerer Lösung aller zwei, bzw. drei σ -Bindungen) stattfinden kann und (ii) daß dennoch ein sichtbarer Effekt resultieren muß, der sich beispielsweise im Unterschied der Isomerisierung von cis- und trans-Verbindungen oder im Gegensatz zu höheren Homologen (z.B. [3.1]-Systemen) zu manifestieren hat.

Nicht abzusehen war, ob in trans-Verbindungen mit mindestens 10-gliedrigem Übergangszustand die Cycloreversion u.U. relativ erleichtert wird, da dort trans-Doppelbindungen favorisiert sind²¹⁾.



Es war das Ziel dieser Arbeit,

- a) geeignete Systeme für diese Untersuchungen aufzubauen,
- b) den Einfluß des Cyclobutanringes auf die 6e-Cycloreversion zu erfassen und die Grenzen homoaromatischer Übergangszustände sichtbar zu machen.

LITERATUR

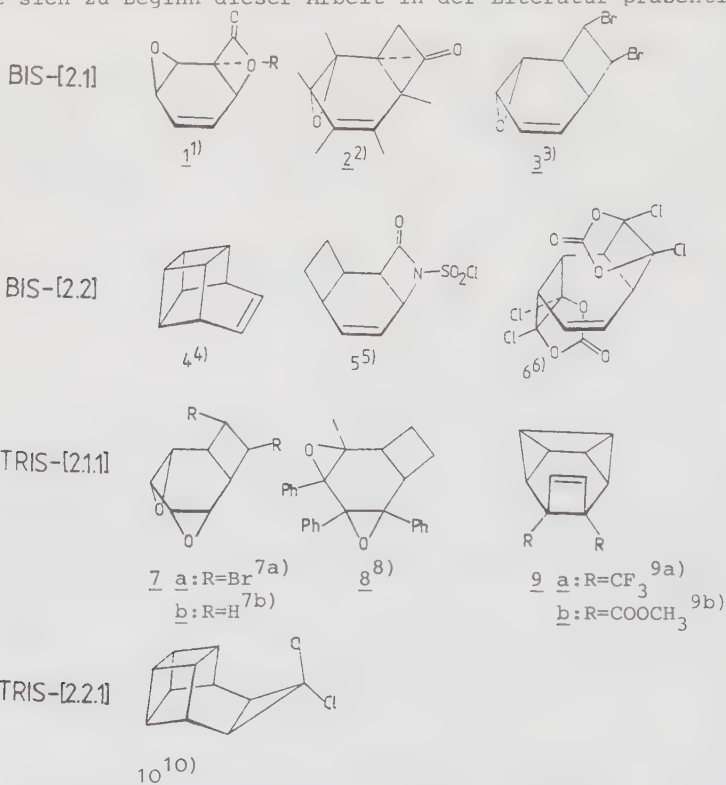
- 1 Th. Förster, Z. Phys. Chem. (Leipzig) B 43, 58 (1939)
- 2 C.A. Coulson, W.E. Moffit, J. Chem. Phys. 15, 151 (1947)
- 3a A.D. Walsh, Nature 159, 712 (1947)
- b A.D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949)
- 4 L. Salem, J.S.-Wright, J. Am. Chem. Soc. 91, 5947 (1969)

- 5 R. Hoffmann, R.B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 93, 5699 (1971)
- 6a C.A. Coulson, T.H. Goodwin, J. Chem. Soc. 2851 (1962)
- b A. Hartmann, F.L. Hirschfeld, Acta Cryst. 20, 80 (1966)
- c C.J. Fritchie Jr., Acta Cryst. 20, 27 (1966)
- 7 R. Pasternak, A.Y. Meyer, J. Mol. Struct. 13, 201 (1972)
- 8 W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 97, 3082 (1975)
- 9a M.J.S. Dewar, J.M. Harris, J. Am. Chem. Soc. 90, 4468 (1968)
& lit. cit.
- b G. Ellen, G.W. Klumpp, Tetrahedron Lett. 1974, 2995
- 10 M. Sakai, A. Diaz, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 92, 4452 (1970)
- 11a S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 77, 4183 (1955)
- b W.G. Woods, R.A. Carboni, J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 78, 5653 (1956)
- c S. Winstein, *ibid.*, 6542 (1959)
- 12 J.M. Brown, B.T. Golding, J.F. Stofko, J.C.S. Chem. Comm. 1973, 319
- 13 M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717, (1975)
- 14a E. Vogel, Ann. 615, 1 (1958)
- b E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960)
- c G.S. Hammond, Ch.D. Deboer, J. Am. Chem. Soc. 86, 899 (1964)
- 15a E.L. Allred, J.C. Minshaw, J.C.S. Chem. Comm. 1969, 1021
- b E.L. Allred, K.J. Voorhees, J. Am. Chem. Soc. 95, 620 (1973)
- 16a H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, Chem. Ber. 109, 3505 (1976)
- b H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert, H.-H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976)
- c H. Prinzbach, Homobenzenoid Transition States in - -Iso-
merisation Reactions, ISNA III, San Franzisco 1977, & lit.cit.
- 17 R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
- 18 R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen, W. Hecht1, Tetrahedron Lett. 1968, 5215
- 19a G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie 1972, & lit.cit.
- b H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 269
- 20 D. Seebach in Houben, Weyl, Methoden der Organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. 4.4, S. 7
- 21 C.B. Reese, A. Shaw, J.C.S. Chem. Comm. 1972, 271

II. ALLGEMEINER TEIL

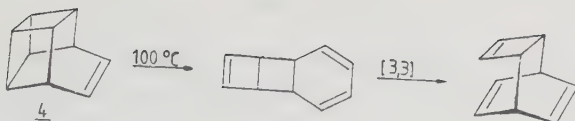
1. Einführung

In der nachstehenden Übersicht sei einleitend die Situation von Bis-[2.X]-, Tris-[2.1.1]- und Tris-[2.2.X]- σ -homobenzolen skizziert, wie sie sich zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur präsentierte:



Tris-[2.2.2]- σ -homobenzole sind parallel zu dieser Arbeit von G. MCMULLEN dargestellt worden ¹¹⁾.

Von den genannten Verbindungen reagiert lediglich 4 im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ¹²⁾. An anderer Stelle wird darauf noch einmal eingegangen werden.

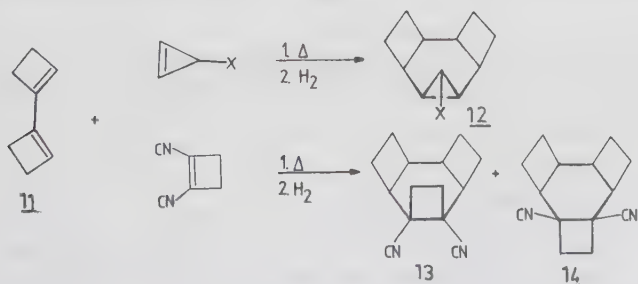


9a und 9b gehen beim Erwärmen $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Cycloreversion ein, 1 spaltet CO_2 ab, und die übrigen Verbindungen sind bezüglich ihres Thermolyseverhaltens noch nicht untersucht worden.

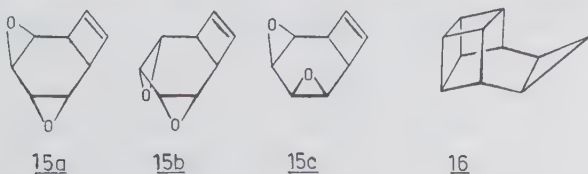
Synthetisiert werden diese Verbindungen bevorzugt über $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition, einer allgemeinen Methode zur Darstellung von Cyclobutanen¹³⁾, sowie durch Operationen an der bicyclischen Form des Cycloocta-1,3,5-triens.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auch andere Zugänge zu finden. Erwähnt seien der analog zur WHITLOCK'SCHEN cis-Tris- σ -homobenzol-Synthese¹⁴⁾ eingeschlagene Weg¹⁵⁾ und die Bemühungen zur Darstellung von Bicyclobutenyl 11 als Dienkomponente¹⁶⁾.

In jüngster Zeit konnten über 11¹⁷⁾ mehrere $[2.2.1]$ - und $[2.2.2]$ -Verbindungen gewonnen werden. Als Dienophile dienten dabei Cyclopropen- und Cyclobutenderivate¹¹⁾. Nachteilig ist der enorme Aufwand, der dabei geleistet werden muß.

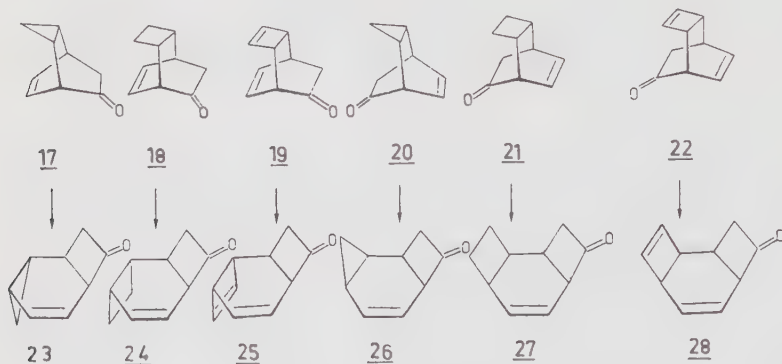


Auch das Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Gerüst, bzw. die bicyclische Form des Cyclooctatetraens wurden in diese Studien einbezogen¹⁸⁾. Früchte dieser Arbeit sind Verbindungen wie 15a, 15b und 15c. An anderer Stelle werden wir auf das Thermolyseverhalten dieser Epoxide wie auch des Tris-[2.2.1]- σ -homobenzols 16¹⁹⁾ noch zurückkommen.



Der in dieser Arbeit verfolgte Zugang zu Bis-[2.1]- und Bis-[2.2]- σ -homobenzolen beinhaltet im wesentlichen die photochemische 1,3-Acylverschiebung der tricyclischen β,γ -ungesättigten Ketone 17-22. Damit wurde diese synthetisch wertvolle Methode²⁰⁾ erstmals gezielt zur Darstellung der genannten Verbindungsklasse verwendet*.

In der Reihe der Ketone 17-22 waren nur 17 und 19 bekannt²²⁾, die anderen - außer 22 - werden hier beschrieben. Auf ein Derivat von 22 wird in Kap. 2.1 eingegangen.



Die Ketone 23-27 ließen zahlreiche präparative Anwendungen erwarten:

- 1) Decarbonylierung zu Kohlenwasserstoffen
- 2) Umwandlung der Cyclobutanone in Cyclobutene
- 3) Reduktion zu den Grundkohlenwasserstoffen
- 4) Ringaufweitung zu Bis-[3.X]- σ -homobenzolen
- 5) Stereospezifische Epoxidationen
- 6) Stereospezifische Cyclopropanierungen

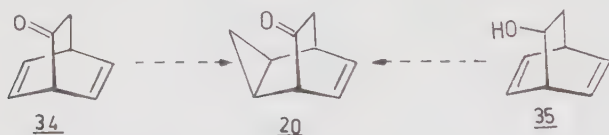
Unser Interesse konzentrierte sich primär auf die durch Epoxidation, bzw. Cyclopropanierung zugänglichen Trishomobenzole. Sie sind die ersten homologen Trishomobenzole, mit denen die Grenzen der $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Cycloreversion abgetastet werden können. Hinzu kommt, daß Produkte dieser $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Isomerisierung wie auch die von 24 und 27 als Cyclo-decatrienone strukturverwandt sind mit Germacradien(on)en, welche

* Parallel zu der hier beschriebenen Darstellung von 23 aus 17 haben TAKAKIS und AGOSTA gleichartige Ergebnisse mit anderer Zielsetzung publiziert²¹⁾.

2. Ketonvorstufen

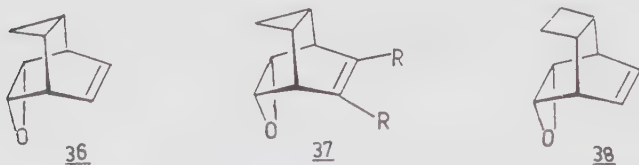
Für die zunächst in Angriff genommene Darstellung des syn-Ketons 20 wurden gleichzeitig zwei Synthesestrategien entworfen:

1. Cyclopropanierung eines vorgegebenen Bicyclooctadiengerüsts. Hierfür schienen das Keton 34 bzw. der Alkohol 35 geeignete Substrate zu sein, wenn man einen dirigierenden Effekt der Sauerstofffunktionen unterlegte, der zumindest in bezug auf 35 und dessen Simmons-Smith-Cyclopropanierung begründet ist. Nachteilig war allerdings, daß weder 34 noch 35 literaturbekannt waren, so daß zunächst für sie ein Darstellungsverfahren gefunden werden mußte.



2. Direkte oder indirekte Überführung des Epoxides 36 in das gewünschte Keton.

36 war von S. KAGABU in Analogie zu 37²⁶⁾ mit dem Ziel der Photoisomerisierung dargestellt worden²⁷⁾ (s. auch Teil B). Es galt, die Synthese in größerem Maßstab zu reproduzieren.



Die zweite Variante sollte sich prinzipiell mit dem bis dato unbekannten Epoxid 38 als Schlüsselmolekül auf die Darstellung von 21 übertragen lassen.

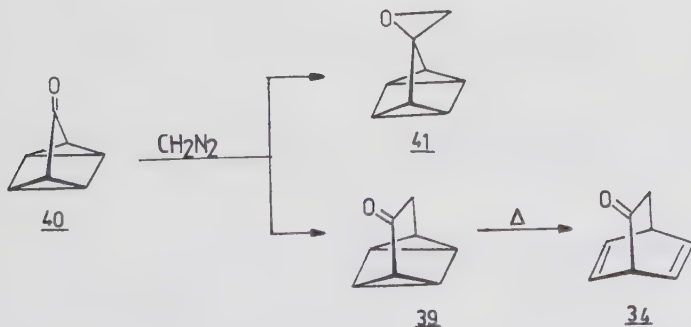
2.1 'Homologes Quadricyclanon'

2.1.1 Darstellung

Für das bicyclische Keton 34 haben wir die Synthese über das gut zugängliche, in unserem Arbeitskreis auch für andere präparative Zwecke eingesetzte Quadricyclanon 40²⁸⁾ konzipiert*. Auf Grund früherer Erfahrungen³⁰⁾ konnte erwartet werden, daß die $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Thermolyse zu 34 unter Bedingungen erreichbar sein würde, die das thermisch sicherlich beständige 34 überleben sollte.

Die gegenüber einfachen Quadricyclanonon größere kinetische Labilität der üblicherweise durch Photocycloaddition substituierter Bicyclo-[2.2.2]octadiene dargestellten Homoquadricyclanone^{9,30,31)} (z.B. 9) konnte für präparative Zwecke bisher noch nicht ausgenutzt werden.

Die Umsetzung von 40 mit Diazomethan bei -20°C liefert nach 80% Umsatz (Reaktionsdauer: 8d) ein 2:1-Gemisch von Homoquadricyclanon 39 und Spiroepoxid 41 (Letzteres hatten R. HOFFMANN et. al. gezielt aus 40 und Dimethylsulfoxoniummethyloid hergestellt³²⁾). Bei $40 - 50^{\circ}\text{C}$ geht 39 rasch und quantitativ in 34 über, welches sich chromatographisch leicht abtrennen läßt ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Es ist wesentlich, die Temperatur von -20°C einzuhalten, bei $0 - 20^{\circ}\text{C}$ findet man 34 bereits im Produktgemisch.



Das thermisch labile 39 konnte nicht isoliert werden, doch läßt es

* Bezüglich eines inzwischen veröffentlichten alternativen Zugangs zu 34 s. GOMPPER und ETZBACH²⁹⁾.

sich ^1H -NMR-spektroskopisch einwandfrei neben 34, 40 und 41 identifizieren. Bei der DC-Trennung des Rohproduktes wurde allerdings nie 41, sondern immer nur der Aldehyd 42 isoliert. Wir haben deshalb 41 gezielt nach der Methode von HOFFMANN dargestellt und auf DC-Platten (SiO_2) 'chromatographiert'. Tatsächlich erhält man so 42 reproduzierbar in ca. 30 Proz. Ausbeute.

Ein optimierter Zugang zu 42 könnte u.U. eine Alternative zur KLUMPP'-SCHEN Synthese von 43 sein³³⁾.

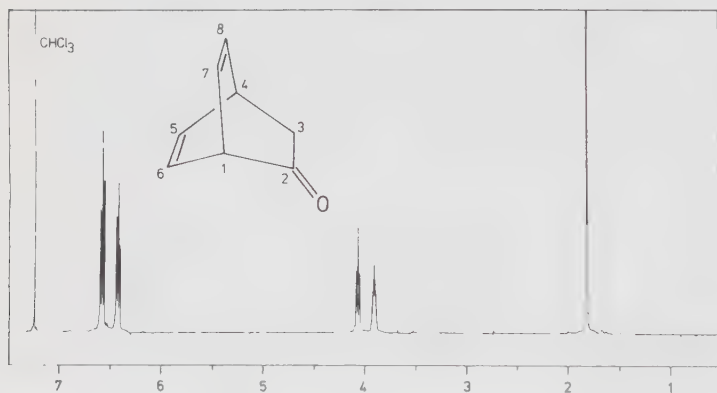
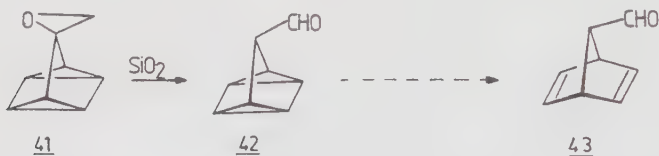


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 34

$\delta = 6.58$ m	5(8)-H	$\delta = 3.91$ m	4-H
6.43 m	6(7)-H	1.81 d	3-H
4.07 tt	1-H		

$$J_{5,6} = 7; J_{1,6} = 5.5; J_{1,5} = 1.5; J_{3,4} = 2.5 \text{ Hz}$$

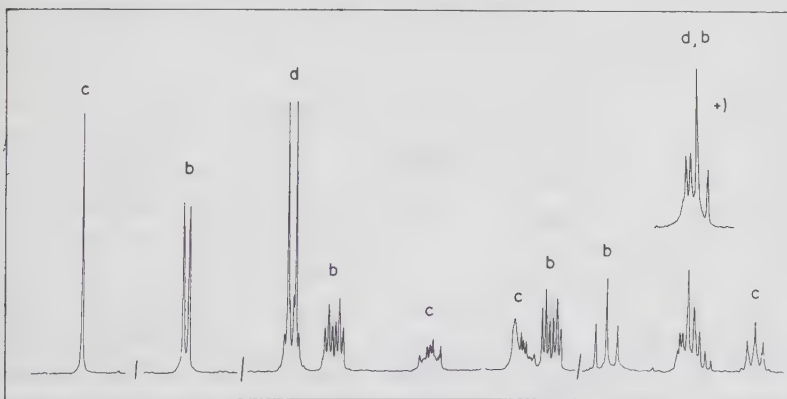
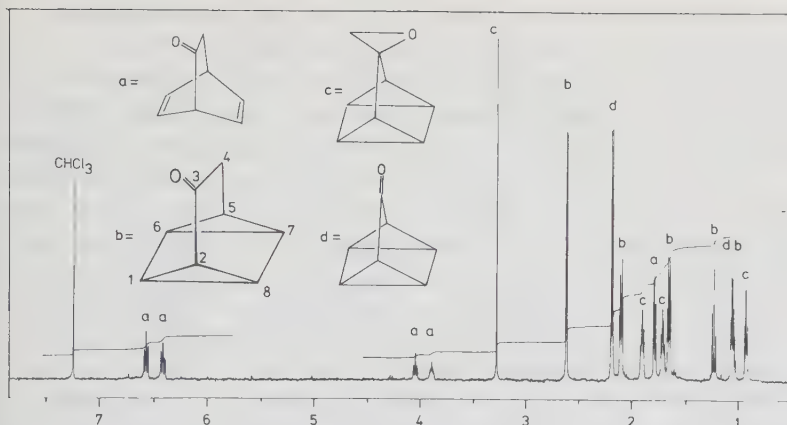


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 39 im Gemisch mit 34, 40 und 41

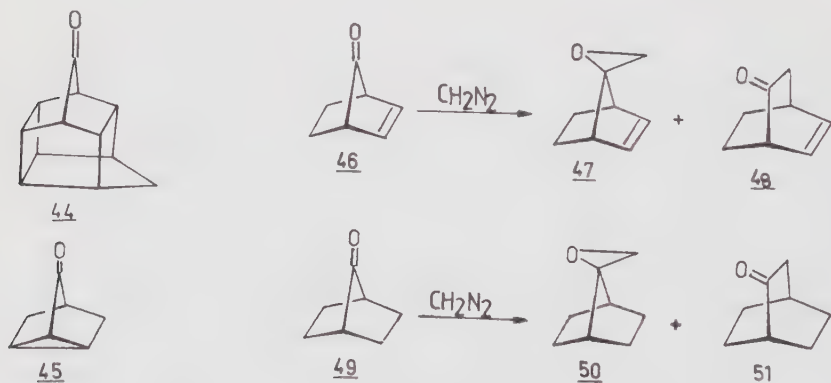
$\delta = 2.64$	d	4-H	$b = 1.23$	t	2-H
2.10	'dt'	1(8)-H	1.06	m	5-H
1.65	'dt'	6(7)-H			

$$J_{1,2} = J_{5,6} = 6.0; |J_{1,6} + J_{1,8} + J_{1,7}| = 4.5; J_{4,5} = 3.0 \text{ Hz}$$

Unten: Dehnung im Bereich = 3.5-0.8 ppm (270 MHz, CDCl_3 , Gemisch ohne 34)

+) Nach Einstrahlen bei $b = 2.64$ (4-H).

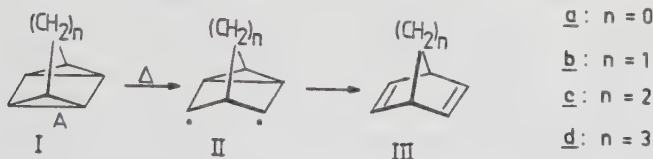
Im Rückblick ist das Ergebnis der CH_2N_2 -Addition an 40 zwar sicherlich nicht optimal, in der Gegenüberstellung mit anderen Befunden indes zufriedenstellend. Es gibt nur wenige Beispiele mit gespannten Ketonen*: 44 und ähnliche Verbindungen gehen neben der Ringerweiterung zu 50% eine Dimerisierungsreaktion ein³⁴⁾, und 45 bildet nur in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ neue Ketone in niedrigen Ausbeuten, so daß man hier auf die Tiffeneau-Demjanow-Reaktion ausgewichen ist³⁵⁾. 46 und 49 reagieren ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich hinsichtlich der Epoxidbildung³⁶⁾. Während 46 ein Gemisch aus 47 (34%) und 48 (44%) bildet, liefert 49 neben 73% 51 nur 2% 50. Diese Differenz konnte nicht erklärt werden. Die wohlbekannte Neigung sterisch gehinderter Ketone, einen hohen Anteil Epoxid gegenüber Keton zu bilden³⁷⁾, läßt sich auf 46/49 kaum anwenden. Der Verlauf der Homologisierung von 40 war also prinzipiell nur wenig vorhersagbar.



* In diesem Zusammenhang wird auf Ketone kleiner Ringe später noch einmal eingegangen werden (s. Kap. 5).

2.1.2 Reaktivität

Beim Vergleich der $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die symmetrieverbotene Öffnung $I \rightarrow III$ ordnet sich 39, als erstes am Basisvierring unsubstituirtes Homoquadricyclan, sinnvoll in die Reihe der bisher bekannten substituierten Analogen ein (Tab. 2.1).*



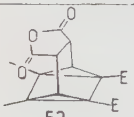
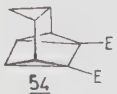
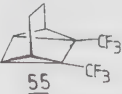
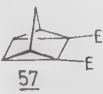
Unter der Annahme, daß die Spaltung der Bindung A in 39 durch die Ketofunktion kinetisch nicht beeinflußt wird (diese Annahme wird erhärtet durch die Ähnlichkeit der kinetischen Parameter von 57/58^{28b)} bzw. 56/59 (s. Teil B), spiegelt sich der in Quadricyclanen gefundene Methoxycarbonyl-effekt gut wider ($\Delta\Delta G_{19^\circ C}^\ddagger = 2.5$ kcal/mol für 39/53 gegenüber $\Delta\Delta G_{19^\circ C}^\ddagger = 2.41$ kcal/mol für 56/57). Obwohl die $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte zumindest für 54 und 39 mit relativ großen Fehlern behaftet sind, dürfte als gesichert gelten, daß die $\Delta H^\ddagger$ -Werte ca. 12-15 kcal/mol und die $\Delta S^\ddagger$ -Werte ca. 10 e.u. niedriger sind als in Quadricyclanen. Danach sollte man die Reaktion $Ic \rightarrow IIIc$ als unimolekulare Mehrzentrenreaktion auffassen³⁸⁾ und müßte - gegenüber den Isomerisierungen $Ia \rightarrow IIIa$ und $Ib \rightarrow IIIb$, deren kinetische Parameter auf die radikalische Zwischenstufe II hindeuten^{39,40)} - im Sinne einer größeren Konzertierteit interpretiert werden.

Solche Annahme darf nicht ohne Kontrolle bleiben, besonders wegen der Modellvorstellung von KAUPP⁴¹⁾, daß bei der photochemischen Bildung von I aus III mit n=1,2 stets diradikalische Singulett-Zwischenstufen durchlaufen werden (es bleibt dabei offen, ob das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität⁴²⁾ für zwei elektronisch verschieden angeregte Zustände betrachtbar bleibt!).

Die Frage, wie die Reaktion $I \rightarrow III$ einzuordnen ist, soll hier deshalb modellhaft untersucht werden:

Als Kriterium konzertierter Reaktionsabläufe kann gelten, daß die gemessene Aktivierungsenthalpie unvertretbar unterhalb derjenigen liegt,

* In dieser Reihe wurden einige von KAGABU³⁰⁾ vermessene Verbindungen außer acht gelassen. Sie sind für die Betrachtung nicht weiter erheblich.

Substanz E = COOCH ₃	$\Delta G_{19^\circ}^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta G_{80.5^\circ}^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	Lit.
 <u>52</u>	20.42	21.01	17.6 ± 0.11	-9.48 ± 0.38	31d
 <u>53</u>	21.12 ^{a)}	-	-	-	31a
 <u>54</u>	22.60	22.91	21.09 ± 0.83	-5.11 ± 2.79	31e
 <u>39</u>	23.58	23.75	22.75 ± 1.72	-2.79 ± 5.59	d.A.
 <u>55</u>	-	25.16 ^{a)}	-	-	30
 <u>56</u>	35.3	34.8	37.5	7.5	<u>39</u>
 <u>57</u>	32.8	32.6	34.0	4.1	<u>39</u>
 <u>58</u>	32.9	32.6	34.02	3.9	28b
 <u>59</u>	34.6	34.1	36.76 ± 0.98	7.46 ± 2.20	d.A.

Tab. 2.1

a) aus den angegebenen Halbwertszeiten errechnet

die sich für das nichtkonzertierte Modell abschätzen läßt⁴³⁾. Im Fall der Quadricyclane resultiert beim radikalischen Prozeß der größte Gewinn an Aktivierungsenergie aus der Differenz der Spannungsenergien in I und II. Über die Größe der Cyclopropylmethylradikalstabilisierung in II ist kein experimentelles Ergebnis verfügbar. Es bleibt zu bedenken, daß bislang keine effizientere Stabilisierung eines Cyclopropylcarbinylnradikals als 2-3 kcal/mol gefunden worden ist⁴⁴⁾.

Um nun abzuschätzen, inwieweit die Spannungsdifferenz $\Delta H_{sp} = H_{sp}(II) - H_{sp}(I)$ für die größere Reaktivität der Homoquadricyclane verantwortlich ist, wurden von H.-D. BECKHAUS Kraftfeldrechnungen in den Reihen I a-c und IV a-c vorgenommen. Auf die Kohlenwasserstoffe IV mußte ausgewichen werden, da solche Rechnungen für Radikale noch nicht durchgeführt werden können⁴⁵⁾. Diese Abweichung vom exakten Modell dürfte nur geringfügig sein und wird von uns vernachlässigt.



Für Schritt 2 nehmen wir entsprechend der Arbeit von INGOLD⁴⁶⁾ maximal 6 kcal/mol Aktivierung an. Er braucht also in unsere Betrachtung nicht einzugehen.

Tab. 2 faßt die Ergebnisse der mit den Kraftfeldern nach ENGLER/SCHLEYER (ES)⁴⁷⁾ und ALLINGER (MM 2)⁴⁸⁾ durchgeführten Rechnungen zusammen und stellt die experimentell bestimmten, sowie die von uns abgeschätzten Aktivierungsenthalpien gegenüber. Für die Abschätzung legen wir eine C-C-Bindungsdissoziationsenergie von 78.5 kcal/mol zugrunde (dies ist der Wert für die Homolyse der Bindung zwischen zwei tertiären C-Atomen⁴⁹⁾) und ziehen davon $\Delta H_{sp} = H_{sp}(I) - H_{sp}(IV)$ ab.*

* Unberücksichtigt bleibt, daß bei Homolysen gespannter Verbindungen möglicherweise nicht die gesamte Spannungsenergie frei wird⁵⁰⁾. Wir müßten dann um mindestens 6.5 kcal/mol höhere Aktivierungsbarrieren annehmen.

n	I		IV		ΔH_{sp}		
	$\Delta H_{f,gas}^O$	$H_{sp}^{a)}$	$\Delta H_{f,gas}^O$	$H_{sp}^{a)}$		$\Delta H_{gem}^{\ddagger}$	$\Delta H_{gesch.}^{\ddagger}$
0 exp.	-	112 ^{c)}	-	-	-	30.5 ^{c)}	-
ES	116.5	129.5	61.3	80.2	49.3	-	29.2
MM2	102.6	115.5	55.6	74.5	41.0	-	37.5
1 exp.	60.6 ^{b)}	78.7 ^{b)}	14.8 ^{b)}	38.8 ^{b)}	39.9	37.5 ³⁹⁾	38.8
ES	62.2	80.2	14.6	38.6	41.6	-	36.9
MM2	72.0	90.1	18.5	42.6	47.5	-	31.0
2 exp.	-	-	-	-	-	22.8 ^{d)}	-
ES	51.0	74.3	5.4	34.5	39.8	-	38.7
MM2	58.8	82.0	8.1	37.3	44.7	-	33.8
3 exp.	-	-	-	-	-	-	-
ES	49.2	77.6	2.5	36.8	40.8	-	37.7
MM2	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 2.2, Werte in kcal/mol

- a) $H_{sp} = \Delta H_{f,gas}^O - \Delta H_f^N$; (ΔH_f^N aus Gruppeninkrementen: $CH_2 = -5.13$, $CH = -2.16$, $C = -0.30$)⁵¹⁾
- b) Werte nach der kalorimetrischen Bestimmung von HALL et al.⁵²⁾
Für Ib existieren in der Literatur auch anderweitig erhaltene Daten: $\Delta H_{f,gas}^O = 77.7$, $H_{sp} = 96$ kcal/mol³⁹⁾
" = 83.6, " = 95 kcal/mol^{53,54)}
- c) für Hexamethylprisman⁴⁰⁾
- d) für 39
- e) gem. = gemessen, gesch. = geschätzt

Sowohl für Prisman (n=0) als auch für Quadricyclan (n=1) stimmen die auf dem Kraftfeld nach ENGLER/SCHLEYER beruhenden Abschätzungen gut mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Unter der Annahme, daß 39 ein hinreichend gutes Modell für Ic darstellt, ist für dieses System der experimentelle Wert 16 kcal/mol niedriger als der abgeschätzte. Selbst wenn man den nach MM2 ermittelten Wert von 33.8 kcal/mol zugrunde legt, verbleibt eine Differenz von 11 kcal/mol.

Nach DOERING und SACHDEV sollte eine Reaktion als konzertiert gelten, wenn die Aktivierungsenthalpie ca. 3 kcal/mol niedriger als die berechnete ist⁵⁵⁾.

Schließlich haben RÜCHARDT und BECKHAUS einen linearen Zusammenhang zwischen den Spannungsenthalpien von Alkanen und deren thermischen Stabilitäten erkannt⁵⁶⁾, und zwar betrachten sie die radikalische Spaltung symmetrischer Kohlenwasserstoffe in zwei gleiche Bruchstücke. Wendet man ihre Beziehung zwischen $\Delta G^\ddagger$ und H_{sp} für die Spaltung einer Bindung zwischen zwei tertiären C-Atomen auf den ersten Schritt der Quadricyclanisomerisierung an, ergeben sich für Prisman Ia und Quadricyclan Ib H_{sp} -Werte, die ca. 8 kcal/mol größer sind als die berechneten. Für 39 beträgt diese Differenz dagegen 23 kcal/mol! (s. Tab. 2.3). Es zeigt sich also auch hier die Ausnahmestellung von 39.

$$\Delta G_{300^\circ C}^\ddagger = 66.5 (\pm 1.6) - 0.67 (\pm 0.05) H_{sp} \quad (Gl.1)$$

n	$\Delta G_{300^\circ C}^\ddagger$	$\Delta H_{sp}^{a)}$	$\Delta H_{sp}^{b)}$	$\Delta \Delta H_{sp}$
0	28.5 ^{c)}	56.7	49.3	7.4
1	33.2	49.7	41.6	8.1
2	24.3 ^{d)}	63.0	39.8	23.2

Tab. 2.3, Werte in kcal/mol

a) aus Gl.1 ermittelt

b) berechnet nach ENGLER/SCHLEYER

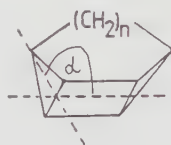
c) für Hexamethylprisman⁴⁰⁾; da $\Delta G_{90^\circ C}^\ddagger$ für Prisman selbst 29.3 kcal/mol beträgt⁵⁷⁾, erwarten wir keine eklatanten Unterschiede in den kinetischen Parametern

d) für 39

Unter diesen energetischen Gesichtspunkten schlagen wir vor, daß die Reaktion $Ic \rightarrow IIIc$ nicht unbedingt über die Zwischenstufe IIc formuliert werden sollte. Inwieweit die Reaktion als 'konzertiert' eingestuft werden kann, muß weiteren Untersuchungen (evtl. Rechnungen) vorbehalten bleiben. Es sei hier vorläufig auf die Diskussion symmetrieverbotener, energetisch konzertierter Reaktionen verwiesen⁵⁸⁾.

KAGABU³⁰⁾ hat auf einen möglichen Zusammenhang von Brückenlänge, Interplanarwinkel α und Stabilität hingewiesen. Dieser mag für die

n	α a)
0	90°
1	106°
2	117°
3	125°



a) an Modellen abgeschätzt

Quadricyclane mit $n > 1$ in dem Sinne eine Rolle spielen, daß z.B. in Ic, wegen größerer Nähe der Walsh-Orbitale bereits im Grundzustand, wesentlich früher auf der Reaktionskoordinaten eine bindende Beziehung einsetzen kann.

Ein strukturverwandtes Problem ist die Thermolyse der polycyclischen Pyrazoline V⁵⁹⁾. Hier werden zwar erlaubte 6e-Übergangszustände diskutiert, aber die kinetischen Parameter sind denen der Reaktionen I $\rightarrow$ III sehr ähnlich*. Die Autoren schlagen für Va,b radikalische und für Vc,d konzertierte Mechanismen vor, wobei sie für Vc,d u.a. eine bessere Überlappung der Cyclopropylorbitale mit den gegenüberliegenden Zentren postulieren.

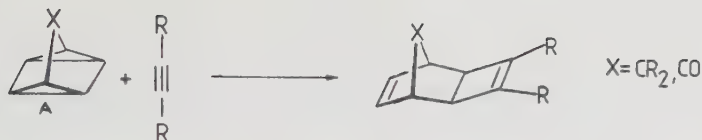


	E_a kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
<u>a</u> : n=0	36.6	7.8
<u>b</u> : n=1	36.5	8.3
<u>c</u> : n=2	23.3	-5
<u>d</u> : n=3	19.6	-6

2.1.3 Bishomodienaddition

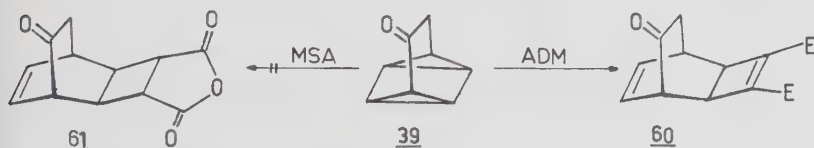
Eine der außergewöhnlichen Eigenschaften der carbocyclischen Quadricyclan(on)e ist ihre Fähigkeit, als Bishomocyclobutadien $[2s+2s+2\pi]$ -Reaktionen mit Dienophilen einzugehen⁶⁰⁾. Die Addition erfolgt unter Bruch der Bindungen A stereospezifisch zum exo-Produkt.

* Verbindungen der Struktur Id sind bislang unbekannt.



Es war zu prüfen, ob das thermisch viel labilere 39 noch Additionen zulassen würde. Ein wichtiger Aspekt bestand darin, einen Zugang zum erwähnten 22 zu finden (s. S. 8).

Bei zwanzigfachem Überschuß an Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) wird bei Raumtemperatur in 90proz. Ausbeute das 1:1 Addukt 60 gewonnen, welches nach chromatographischer Abtrennung der anderen Komponenten aus Äther würfelförmig kristallisierte. Unter diesen Bedingungen setzen sich die im Gemisch mit 39 vorliegenden 'Bishomodiene' 40 und 41 noch nicht um; 40 addiert ADM erst bei 105°C⁶¹⁾.

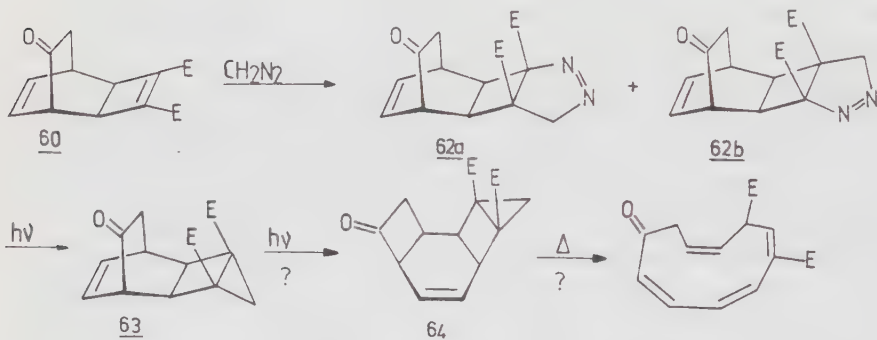


Nicht mehr gelingt die Addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) zu 61 (20facher Überschuß, Raumtemperatur, benzolische Lösung). Nach 2d liegt nur 34 vor. K. H. LEHR weist auf die Umkehrung der DIELS-ALDER-Reaktivitäten von MSA und ADM bei der Bishomodienaddition an Biquadri-cyclanlyliden hin⁶²⁾. Er führt die drastisch verringerte Reaktivität von MSA (und anderen Doppelbindungsdienophilen) auf eine sterische Behinderung in der Annäherung an das Quadricyclangerüst zurück. Wegen der Thermolabilität von 39 ist diese sterische Barriere nicht überwindbar.

Die Struktur von 60 ist durch das ¹H-NMR-Spektrum gesichert, mit der Einschränkung, daß J_{1,2} hier keine endo/exo-Unterscheidung erlaubt. In beiden Fällen wird ein Wert von ca. 3Hz erwartet. Einen Hinweis auf die später noch bewiesene syn-Stellung von Keto- und Cyclobuten-gruppe kann das UV-Spektrum liefern: Im Vergleich zu 21 ist der nπ*-Übergang ca. siebenfach intensiver (ε₃₀₀=430; ε₃₀₄=59 für 21). Dies mag damit zusammenhängen, daß in 60 die p-Orbitale der Ketogruppe und

der Cyclobutendoppelbindung nahezu direkt in einem Winkel von 180° aufeinander zeigen.

Anstoß zur Darstellung des Pyrazolins 62 war die im folgenden skizzierte Sequenz als potentieller Zugang in die Reihe der Undecacyclopentetraenone.



Schema 2.1

Aus einer Lösung von 60 in ätherischem Diazomethan kristallisierten nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur längliche, farblose Nadeln, bei denen es sich um eines der Pyrazoline 62a,b handelt (62a?). Die Mutterlauge enthielt 62a und 62b in einem Verhältnis von ca. 1:1. Dieses Gemisch ließ sich nicht weiter trennen, so daß 62b nicht rein erhalten und auch nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte.

Ebenso kann die exakte Struktur von 62a konventionell nicht bewiesen werden. Aufschlußreich für die Konfiguration 62 ist die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessene W-Kopplung zwischen 8-H und 10x-H von 2 Hz. Dieses Faktum dient einerseits zur Unterscheidung von 10n-H und 10x-H und läßt andererseits die exo-Struktur von 62a (und damit von 60) erkennen. Bei endo-Anordnung des Vierringes würde man eine ^4J -Kopplung nicht erwarten. Im UV-Spektrum wird die n,π^* -Bande von der Absorption der Azo-Gruppe überlagert ($\epsilon_{318}=230$)*.

* Belichtung von 62a s. Kap. 3.8.

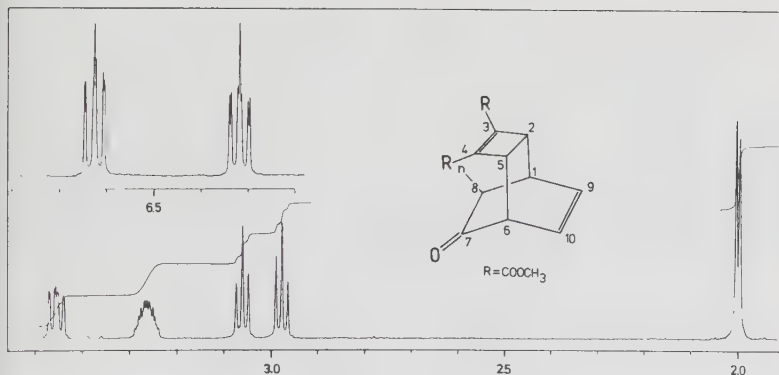


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 60

δ (ppm)	=	6.62	ddd	9-H	$J_{9,10} = 8.0$; $J_{1,9} = 7.0$;
		6.32	ddd	10-H	$J_{6,10} = 6.0$; $J_{1,2} = J_{5,6} =$
		3.45	ddd	6-H	$J_{2,5} = 4.5$; $J_{1,8n} = J_{1,8x} =$
		3.26	m	1-H	3.0; $J_{1,10} = 1.2$; $J_{6,9} = 0.8$;
		3.16	t	2-H	$J_{8n,8x} = 18.0 \text{ Hz}^*$
		2.97	t	5-H	
		2.02	ABX	8-H	
		1.98	ABX	8-H	
		3.81 ⁺⁾	s	OCH_3	
		3.78 ⁺⁾	s	OCH_3	

+) Signale nicht abgebildet

* n = endo, x = exo; n bezieht sich hier und im folgenden zumeist auf dasjenige H-Atom, welches zur Hauptbrücke hinweist.

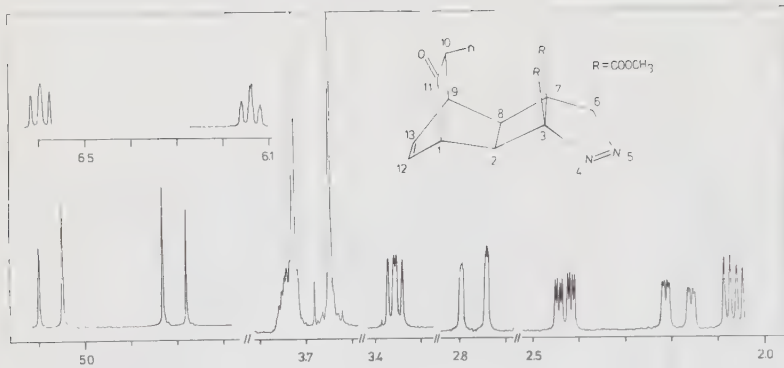


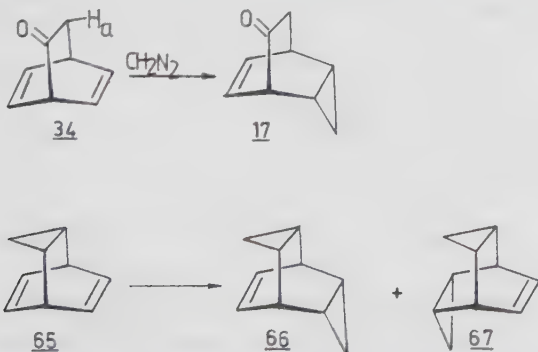
Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **62a**

$\delta =$	6.59	't'	12-H	$J_{6,6'} = 18$; $J_{10n,10x} = 20$; $J_{2,8} = 10$;
	6.14	't'	13-H	$J_{12,13} = 8$; $J_{1,12} = 7$; $J_{9,13} = 6.5$;
	5.07	<u>AB</u>	6-H	$J_{8,9} = 5$; $J_{1,2} = J_{9,10x} = 4$; $J_{9,10n} =$
	4.81	<u>AB</u>	6-H	$J_{8,10x} = 2$; $J_{1,13} = J_{9,12} = 1\text{Hz}$
	3.74	m	1-H	
	3.73	s	OCH_3	
	3.65	s	OCH_3	
	3.36	dd	9-H	
	2.77	ddd	10n-H	
	2.43	ddd	2-H	
	2.19	ddd	10x-H	
	2.07	dd	8-H	

2.1.4 Cyclopropanierung von Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on

Bei der Synthese von 34 bei Raumtemperatur waren nur - wenn überhaupt - geringe Mengen an Pyrazolinen entstanden, im Einklang damit, daß die Doppelbindung in Bicyclo[2.2.2]octadien weniger gespannt ist als in Norbornadien⁶³⁾.

Pyrazolinbildung sollte deshalb bei der kupferkatalysierten Reaktion von 34 mit Diazomethan nicht stören. (Diese Konkurrenz kommt vor allem dann ins Spiel, wenn gespannte und gleichzeitig aktivierte Doppelbindungen vorhanden sind, s. Teil B.) Die Hoffnung allerdings, daß die Ketogruppe den Angriff des Carbenoids 'syn' zu ihr dirigieren würde, erfüllte sich nicht. Wir fanden lediglich 17. Eine Erklärung für diese Selektivität liegt möglicherweise in der sterischen Hinderung durch die Wasserstoffe H_a . Die Monocyclopropanierung von 65 liefert ebenfalls nur die 'exo'-Produkte 66 und 67⁶⁴⁾.

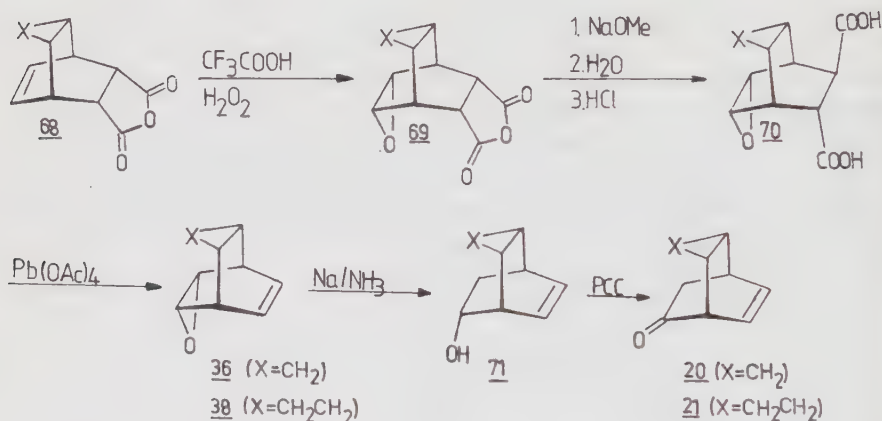


Es soll hier nicht weiter spekuliert werden, ob 34 nicht doch noch, u.U. auf dem Umweg über 35 als Basismolekül für 20 hätte dienen können (s. Seite 10), denn ich bin davon ausgegangen, daß auf dieser Stufe nicht die oft mühselige Cyclopropanierung herangezogen werden sollte und daß bereits die Synthese von Quadricyclanon einen nicht unerheblichen Aufwand darstellt. Schließlich zeigte sich, daß die gleichzeitig in Angriff genommene zweite Variante mit zufriedenstellender Effizienz verlief.

2.2 Synthese der tricyclischen Ketone

2.2.1 Darstellung der syn-Ketone

Der für 20 und 21 beschrittene Syntheseweg ist nachstehend beschrieben:



a: X=CH₂ b: X=CH₂CH₂

Epoxidation der Anhydride 68⁶⁵⁾ mit Trifluoressigsäure/H₂O₂ liefert 69a⁶⁶⁾ in 80proz., bzw. 69b in 72proz. Ausbeute. Nach basischer Verseifung und Hydrolyse der Halbestere erhält man die trans-Dicarbonsäuren 70⁶⁷⁾. Wie KAGABU zeigte²⁷⁾, ist die direkte Überführung von 70a in 36 mit Nickeldicarbonyldiphosphin⁶⁸⁾ nicht vorteilhaft, da nur niedrige Ausbeuten - z.T. wegen konkurrierender Desoxygenierung zu Monohomobarrelen 65 - erreicht wurden. Wir haben deshalb auch für 70b die Bisdecarboxylierung mit Bleitetraacetat vorgezogen. In derartigen bicyclischen Systemen ist der Einsatz von trans-Dicarbonsäuren vorzuziehen⁶⁹⁾. Wir selbst haben diese Erfahrung auch bei der Synthese des Nenitzescu-Kohlenwasserstoffes gemacht (s. Teil B).

Frappierend sind die zwischen 10 und 40% wechselnden - nicht optimierten - Ausbeuten an 36. (In einigen Ansätzen wurde erst nach Umkristal-

lisieren von 70a aus Wasser die maximale Ausbeute erreicht.) Diese betrugen bei 38 dagegen reproduzierbar 70-72%. Es ist bekannt, daß die Bleitetraacetatdecarboxylierung - bedingt durch intermediäre Carbeniumionen⁶⁹⁾ - von Umlagerungen und Nebenreaktionen begleitet wird. Über die Diskrepanz bei 36 und 38 läßt sich indes nur spekulieren.

36 und 38 sind wachsartige, farblose Verbindungen. Ihre Konstitutionen sind durch die ¹H-NMR-Daten belegt.

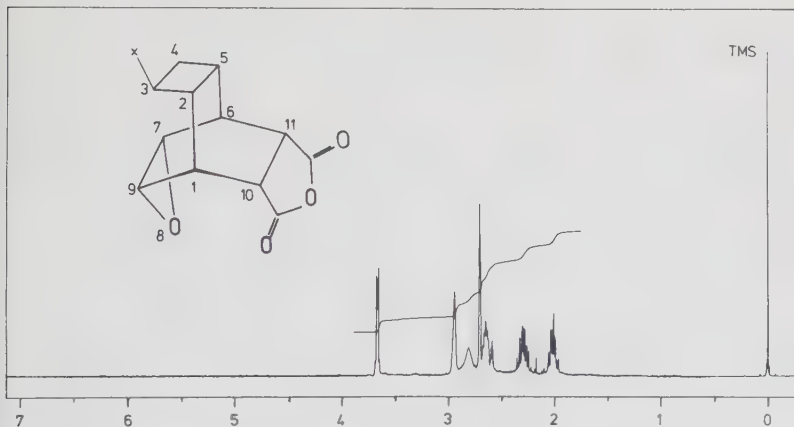


Abb. 5: ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl₃) von 69b

δ =	3.68	m	10(11)-H
	2.95	m	1(6)-H
	2.71	m	7(9)-H
	2.59-		
	2.70	m	2(5)-H
	0.96-		
	1.07	m	3x, 4x-H (3n, 4n-H)
	1.24-		
	1.37	m	3n, 4n-H (3x, 4x-H)

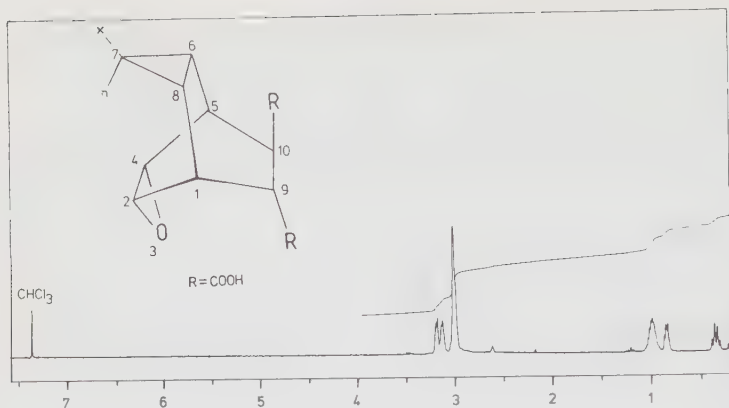


Abb. 6: ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl₃) von 70a

δ = 3.19	m	9(10)-H	δ = 0.91-		
3.13	m	10(9)-H	1.06	m	6-, 8-H
3.00	m	1-, 2-H	0.85	m	7n-H
		4-, 5-H	0.35	'q'	7x-H

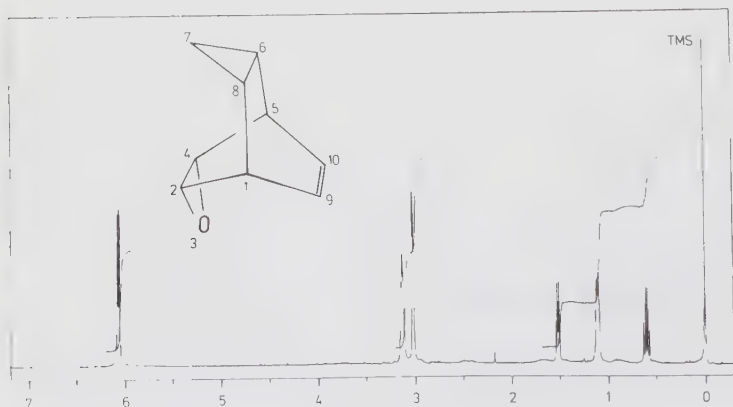


Abb. 7: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von 36

$\delta =$	6.08	m	9(10)-H
	3.13	m	1(5)-H
	3.03	m	2(4)-H
	1.53	dt	7n-H
	1.10	m	6(8)-H
	0.62	dt	7x-H

$$J_{7x,8} = J_{7x,6} = 7.6; J_{8,6} = 7.4; J_{7n,7x} = 6.4; J_{7n,8} = 3.6; J_{1,8} = J_{1,6} = 3 \text{ Hz}$$

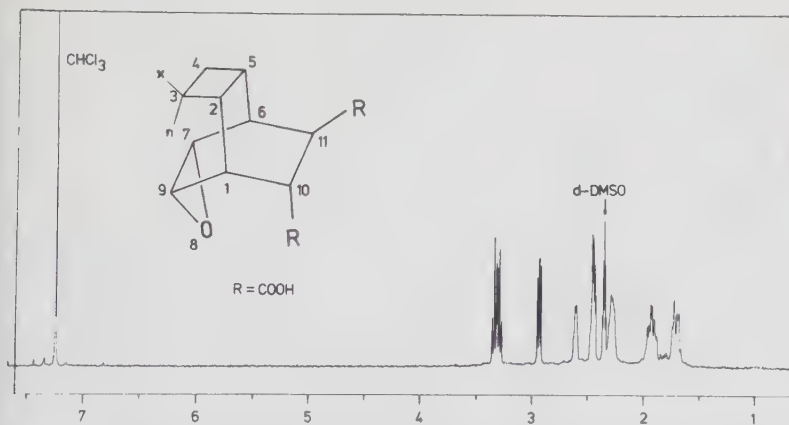


Abb. 8: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃, d₆-DMSO) von 7Ob

$\delta =$	3.35	t	10(11)-H
	3.31	t	11(10)-H
	2.95	dd	9(7)-H
	2.61	m	1(6)-H
	2.42-2.50	m	7(9)-, 6(1)-H
	2.25-2.35	m	2-, 5-H
	1.87-2.00	m	3n,x, 4n,x-H
	1.65-1.76	m	

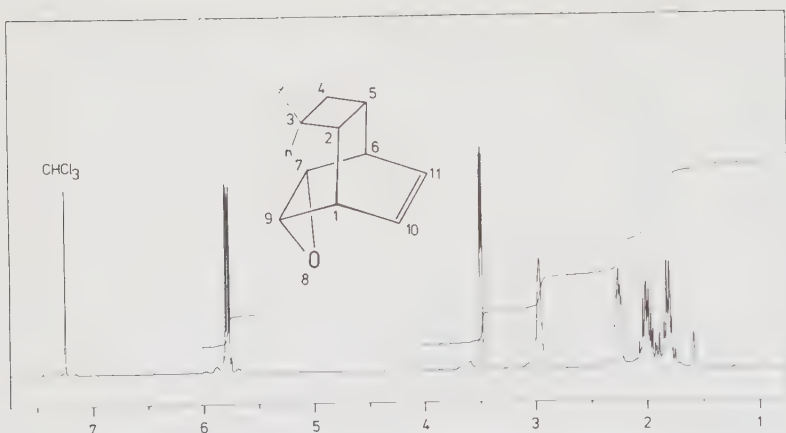


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 38

$\delta =$	5.78	AA'XX'	10(11)-H
	3.49	AA'XX'	7(9)-H
	2.96	m	1(6)-H
	2.25	m	2(5)-H
	1.74-		3n,x,4n,x-H
	2.08	m	

Nach KAGABU ist 37 gegen LiAlH_4 wegen der Abschirmung durch den Cyclopropanring inert und auch gegenüber $2\text{nH}_2\text{SO}_4$ (in DMSO) sehr beständig³⁰⁾. Ebenso sind 36 und 38 gegen LiAlH_4 in siedendem THF inert. Dieser Befund ist ein gutes Indiz für die syn-/exo-Anordnung des Oxiranringes.

Die Umwandlung der Epoxide in die Ketone⁷⁰⁾ ließ aus diesen sterischen Gründen Schwierigkeiten erwarten. Es wurde deshalb von vornherein danach getrachtet, 36 und 38 nucleophil zu den Alkoholen 71 zu öffnen und diese zu 20 und 21 zu oxidieren. Die Verwendung von solvatisierten Elektronen (Na/NH_3) als sterisch anspruchslose Nucleophile führte tatsächlich zum Erfolg. In der Literatur sind Alkalimetall-Reduktionen von Epoxiden nur spärlich beschrieben⁷¹⁾. Hinweise erhält man aus den Ergebnissen der Reduktion von exo-Norbornenoxid. Mit Li in Ethyl-

amin entsteht neben exo-Norbornanol auch Nortricyclanol, mit Li in Ethylendiamin oder Na in flüssigem Ammoniak jeweils nur exo-Norbornanol⁷¹⁾. Entsprechend können 36 und 38 mit > 80proz. Ausbeute ohne Verunreinigung durch Nortricyclylverbindungen reduziert werden.

Der Umsatz von 36 ist deutlich langsamer als der von 38. Selbst nach 20h sind noch bis zu 5% 36 unverbraucht, die jedoch chromatographisch leicht abtrennbar sind. Unter gleichen Bedingungen ist 38 völlig umgesetzt, was vermuten läßt, daß der Cyclobutanring die Epoxidöffnung weniger behindert als der Cyclopropanring.

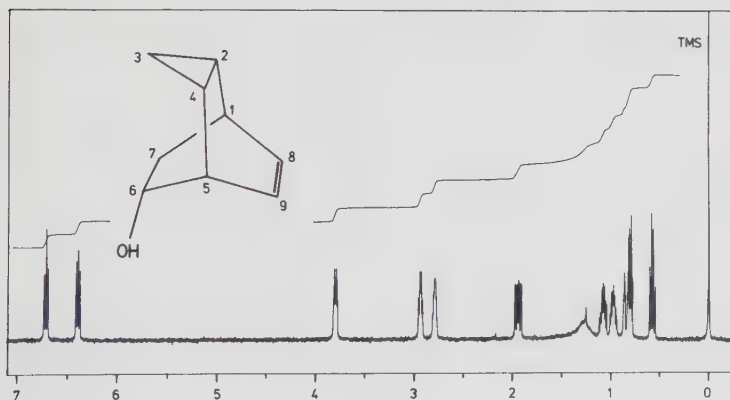


Abb. 10: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von 71a

δ = 6.71	m	8-H	δ = 1.26		OH
6.39	m	9-H	1.09	m	4-H
3.81	dt	6-H	0.99	m	2-H
2.94	m	5-H	0.81	m	3n-H
2.80	m	1-H	0.85	m	7n-H
1.95	ddd	7x-H	0.58	'q'	3x-H

$$J_{7n,7x} = 14; J_{3n,3x} = 6.5; J_{6,7n} = J_{8,9} = 8; J_{2,3x} = J_{3x,4} = 7.5;$$

$$J_{1,8} = J_{5,9} = 6; J_{1,2} = J_{4,5} \sim 5; J_{1,7n} = J_{5,6} = J_{6,7x} = 3;$$

$$J_{1,7x} = 2.5; J_{2,7x} = 1 \text{ Hz}$$

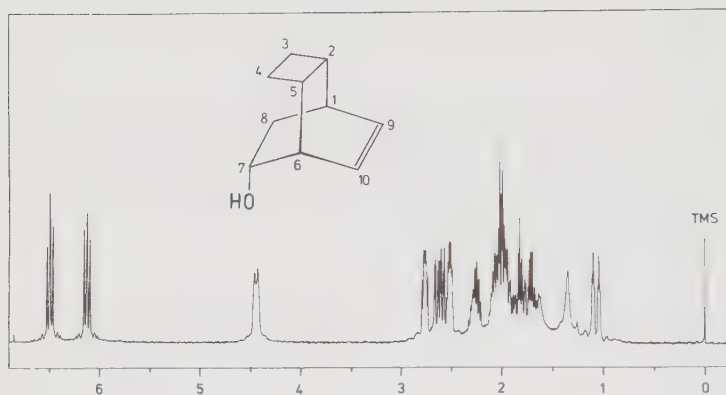


Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 71b

$\delta =$ 6.48	m	9-H	$\delta =$ 2.51	m	1-H
6.12	m	10-H	2.26	m	5-H
4.44	m	7-H	1.60-		2,3n,3x
2.76	m	6-H	2.14	m	4n,4x-H
2.62	ddd	8n-H	1.35	br s	OH
			1.07	m	8x-H

$J_{8n,8x} = 14$; $J_{7,8n} = J_{9,10} = 8$; $J_{1,9} = J_{6,10} = 6$; $J_{5,6} = J_{6,10} = 5$;
 $J_{7,6} = J_{1,8x} = 4$; $J_{1,8n} = 3.5$; $J_{7,8x} = J_{1,2} = 2$ Hz

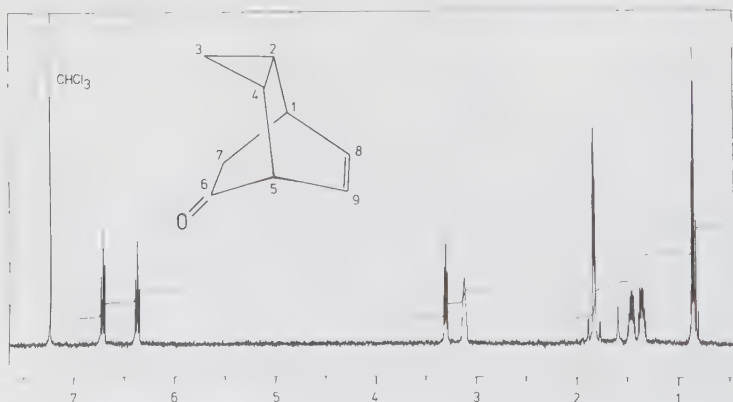


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 20

$\delta =$	6.72	m	8-H	$\delta =$	1.81	dd	7n(x)-H
	6.38	m	9-H		1.48	m	4-H
	3.30	t	5-H		1.37	m	2-H
	3.11	m	1-H		0.81-		
	1.86	dd	7x(n)-H		0.90	m	3n-H, 3x-H

$$J_{7n,7x} = 18; J_{8,9} = 8; J_{1,8} = J_{5,9} = 6; J_{4,5} = 5; J_{1,2} = 4;$$

$$J_{1,7n} = J_{1,7x} = 3 \text{ Hz}$$

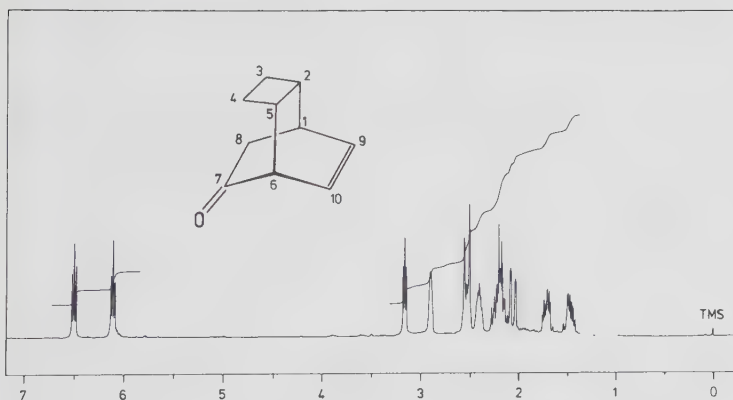


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 21

$\delta =$	6.50	m	9-H	$\delta =$	2.12-		
	6.11	m	10-H		2.28	m	3n-, 4n-H
	3.17	m	6-H		2.06	m	8x-H
	2.86	m	1-H		1.72	m	3x-H
	2.53	m	5-H, 8n-H		1.48	m	4x-H
	2.40	m	2-H				

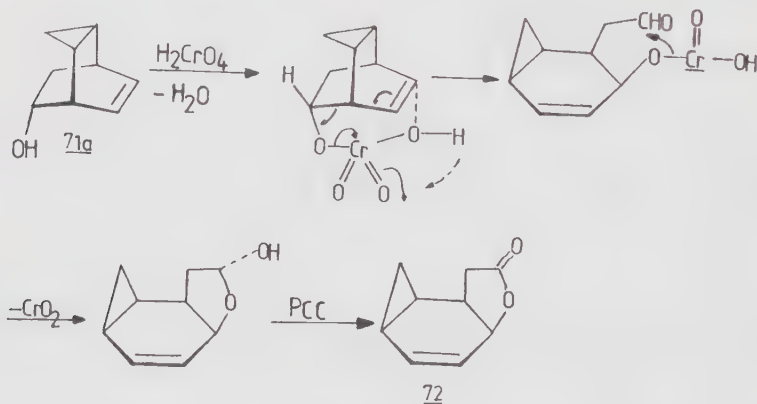
$$J_{8n,8x} = 18.5; J_{9,10} = 8; J_{1,9} = J_{6,10} = 6; J_{5,6} = 4; J_{1,2} = J_{1,8x} = 3;$$

$$J_{5,6} = 4; J_{2,8x} = 1; J_{1,8n} = 2 \text{ Hz}$$

Auch die Oxidation der Alkohole mit Pyridiniumchlorochromat⁷²⁾ ist verschieden schnell. 71a ist erst nach 6-8 h, 71b schon nach 1-1.5 h umgesetzt. Chromatographisch isoliert man 20 in 59proz. und 21 in 68proz. Ausbeute.

Typische Daten der neuen Ketone sind im IR Carbonyl-Absorption bei 1720 cm^{-1} (20) bzw. 1725 cm^{-1} (21); im UV $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 318$ (64), 306 (114), 296 (113), 287 (85) für 20 und $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 315$ (41), 304 (59) für 21; im MS $m/e = 92$ ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$) und 91 (C_7H_7^+) für 20, $m/e = 106$ ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$) und 78 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_4$) für 21, sowie die ^1H -NMR-Werte (Abb. 12 und 13).

Die relativ niedrigen Ausbeuten erklären sich wahrscheinlich a) durch die sterische Beanspruchung und b) durch die β -ständige Doppelbindung. So entsteht bei der Oxidation von 71a in ca. 2-5% Ausbeute das Lacton 72, für dessen Bildung ein spekulativer Vorschlag skizziert wird:



Die Konstitution ($\nu_{\text{CO}} = 1780\text{ cm}^{-1}$; $M^+ = 150$) von 72 ist durch ^1H -NMR-Doppelresonanzexperimente aufgeklärt: Danach wird die Doppelbindung von einem Lacton-H ($J = 6.0\text{ Hz}$) und einem Cyclopropan-H ($J = 5.0\text{ Hz}$) flankiert. Wegen $J_{1,2} = 5.5\text{ Hz}$ sollten Dreiring und Lactonring cis-ständig sein. Laut Karplus-Gleichung spricht dies für einen Diederwinkel von 30° . Dementsprechend dürfte C-10 nach außen orientiert sein, während C-1, C-7, C-9 und C-8 etwa in einer Ebene liegen, im Einklang mit verminderter H-3n/H-10n und H-1/H-2 van der Waals Repulsion.

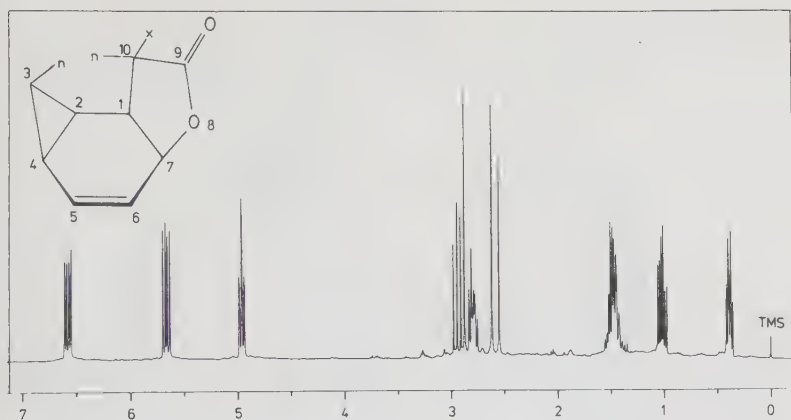


Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 72

$\delta = 6.58$	dd	5-H	$\delta = 2.59$	d	10n-H
5.67	dd	6-H	1.39-		
4.97	dt	7-H	1.56	m	2-H, 4-H
2.93	dd	10x-H	1.03	dt	3x-H
2.81	m	1-H	0.40	dt	3n-H

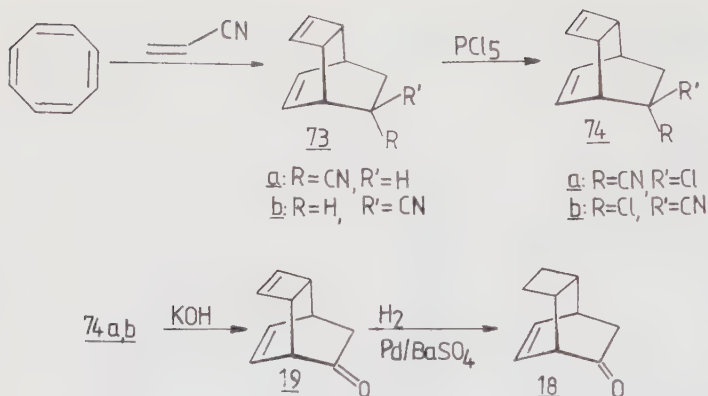
$$J_{10n,10x} = 17; J_{5,6} = 10; J_{2,3x} = J_{4,3x} = 9; J_{1,10x} = 8.5; J_{1,7} =$$

$$J_{6,7} = 6; J_{4,5} = 5; J_{1,2} = J_{2,3n} = J_{3n,4} = 5.5; J_{3n,3x} = 4.5;$$

$$J_{4,7} = 1.5 \text{ Hz}$$

2.2.2 Darstellung der anti-Ketone

Der Syntheseweg für die Ketone 17 (ausgehend von Cycloheptatrien)²²⁾, 19²²⁾ und 18 ist nachstehend kurz skizziert:



Dabei wird 19 unter Verwendung des 'vergifteten' Katalysators Pd/BaSO₄ selektiv und quantitativ zu 18 hydriert (die Cyclobuten-C=C-Doppelbindung ist bekanntermaßen einer Hydrierung wesentlich leichter zugänglich als der olefinische Teil im Bicyclo[2.2.2]octen¹⁵⁾). Schwierigkeiten ergaben sich ursprünglich dadurch, daß 19 zunächst nicht rein erhalten werden konnte. Aus dem IR-Spektrum ging hervor, daß es sich bei dem Begleitprodukt um ein Nitril handeln mußte. Dieses ließ sich chromatographisch weder von 19 noch - nach Hydrierung - von 18 trennen. Erst als wir das Rohprodukt von 19 statt bei 0.1 bei 12 Torr sublimierten, ergab sich eine Fraktionierung in 19 (51% Gesamtausbeute) und ein Chlornitril (4.5%), das wir vorläufig als 74b ansprechen. 74b ist gegen KOH in DMSO stabil, d.h., die nucleophile Substitution des Cl⁻ - Ions durch ein OH⁻ - Ion ist wahrscheinlich aus sterischen Gründen behindert. Am Modell läßt sich gut erkennen, daß die Nitrilgruppe und die Wasserstoffe 2-H und 5-H die Rückseite des Chloratoms abschirmen. Von daher wird die 50proz. Ausbeute des Ketons, bezogen auf das 1:1-Gemisch der Nitrile 73a/73b (die Diels-Alder-Addition des Acrylnitrils folgt nicht der Endo-Regel⁷³⁾), durchaus verständlich. Allerdings ist die Chlorierung des Nitrilgemisches noch nicht verfolgt worden, so daß nicht geklärt ist, in welchem Verhältnis die Chlornitrile entstehen.

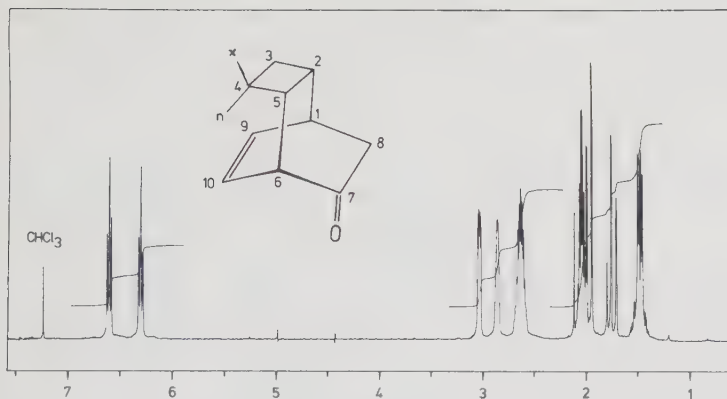


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **18**

$\delta = 6.61$	ps-t	9-H	$\delta = 2.02$ -		
6.31	"	10-H	2.11	m	3x-H, 4x-H
3.04	m	6-H	1.97	dd	8x-H
2.85	m	1-H	1.74	dd	8n-H
2.58-			1.40-		
2.71	m	2-H, 5-H	1.58	m	3n-H, 4n-H

$$J_{1,2} = J_{6,5} = 3.0; J_{1,9} = 6; J_{1,10} = 2; J_{1,8n} = 2.5; J_{1,8x} = 3.5;$$

$$J_{6,9} = 1; J_{6,10} = 6.5; J_{8n,8x} = 18; J_{9,10} = 8 \text{ Hz}$$

Es gibt noch einen weiteren Umstand, der die Ausbeute an **19** (**18**) mindert: Mit 14% wurde die Literatúrausbeute²²⁾ an **73a/73b** (88%) von uns trotz vielfacher Variationen der Reaktionsbedingungen (Verhältnis Acrylnitril/COT, Reaktionsdauer und -temperatur) nie erreicht. Das Gemisch enthielt stets Polymere. (Mit Chloracrylnitril als Dienophil erhält man im Einklang mit der Literatur²²⁾ überhaupt kein Addukt, sondern lediglich Polymere.)

Bei der fraktionierten Destillation des Rohgemisches konnten zwei weitere Produkte entdeckt werden, die zweifellos Addukte des Acrylnitrils an das COT-Dimere **76** sind, und bei denen es sich um **77a** (4%) und **77b** (1.3%) handeln dürfte. Ihre ^1H -NMR-Spektren zeigen deutlich

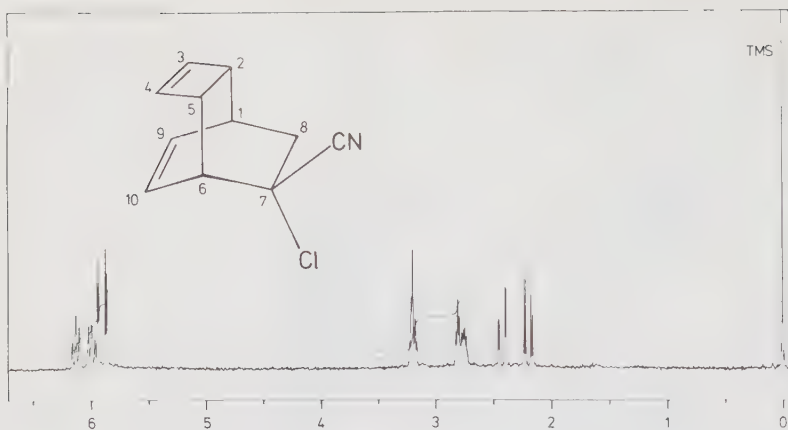


Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 74b

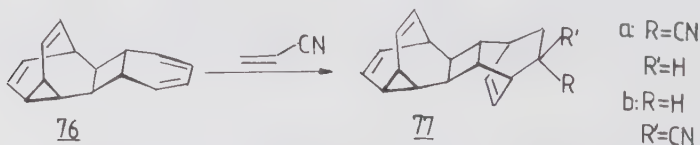
$\delta =$	6.14	m	9-H	$\delta =$	2.84	't'	6-H
	6.00	m	10-H		2.77	m	1-H
	5.96	d	3(4)-H		2.44	dd	8-H
	5.90	d	4(3)-H		2.21	dd	8-H
	3.17-						
	3.25	m	2-H, 5-H				

$$J_{8n,8x} = 15.5; J_{9,10} = 8.0; J_{2,5} = J_{5,6} = J_{6,10} = 4; J_{1,8} = 3;$$

$$J_{1,8} = J_{3,4} = 2.5$$

die temperaturabhängige Dihydrobullvalenhälfte neben dem unsymmetrischen Bicyclo[2.2.2]octen-Teil.

Über die Diels-Alder-Addukte des Dimeren 76 liegen nur wenige Aussagen vor⁷⁴⁾, so wurde für das Addukt mit Vinylencarbonat eine 77a entsprechende Konstitution vorgeschlagen^{74b)}. Die für dessen Bildung



diskutierten sterischen Implikationen sollten auch für die Reaktion von 76 mit Acrylnitril gelten und werden durch die 270-MHz-Spektren zumindest für 77a gestützt (detaillierte Auskunft für 77b ist aus seinem Spektrum wegen der Überlappung verschiedener Signale nicht zu entnehmen). Vor allem deutet die Kopplung $J_{2,3}$ (4.0 Hz) auf eine trans-Anordnung am Cyclobutanring hin.

Der Versuch, 77 über sein Chlornitril in ein zu 18 analoges Keton zu überführen, scheiterte schon an der Chlorierung. Es konnte keinerlei definiertes Produkt erhalten werden.

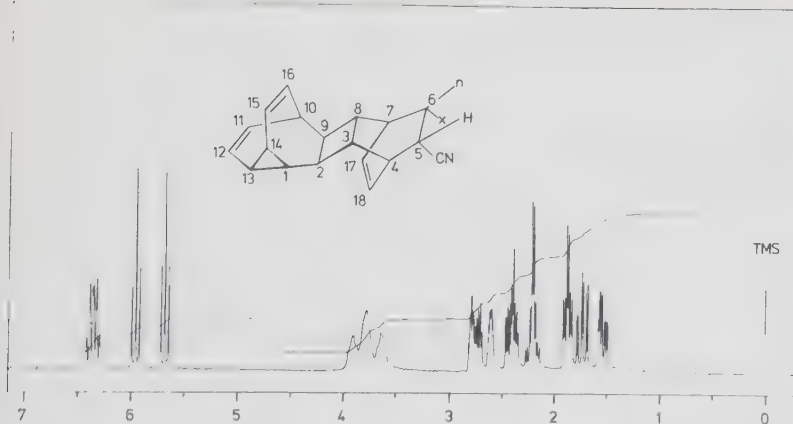


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von 77a

$\delta = 6.37$	m	17-H	$\delta = 2.62$	m	7-H
6.33	m	18-H	2.44	ddd	5-H
5.97	t	12(15)-H	2.39	p	8-H
5.70	t	15(12)-H	2.22	m	2-,9-H
3.81	br m	11-,13-, 14-,16-H	1.88	ddd	1-,10-H
2.80	m	4-H	1.75	ddd	6n-H
2.74	p	3-H	1.55	ddd	6x-H

$$J_{6n,6x} = 13; J_{5,6n} = 11; J_{11,12} = J_{15,16} = 10; J_{17,18} = J_{3,8} = J_{1,13} =$$

$$J_{1,14} = 9; J_{7,17} = J_{4,18} = 7; J_{5,6x} = 5; J_{1,2} = 4.5; J_{2,3} = J_{4,5} =$$

$$J_{8,9} = J_{3,4} = 4; J_{6x,7} = 3.5; J_{7,8} = 3; J_{6n,7} = 2.5; J_{4,17} = 1 \text{ Hz}$$

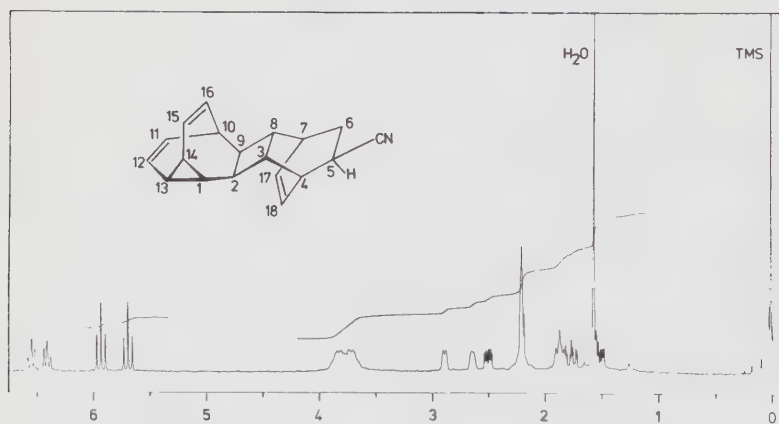


Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 77b

$\delta =$ 6.57	m	18-H	$\delta =$ 2.67	m	7-H
6.43	m	17-H	2.53	ddd	5-H
5.96	t	12(15)-H	2.21	m	2-, 9-
5.71	t	15(12)-H			3-, 8-H
3.65-		14-, 16-	1.89	m	1-, 10-H
3.94	br m	11-, 13-H	1.78	ddd	6x-H
2.92	m	4-H	1.52	ddd	6n-H

$J_{6n,6x} = 12$; $J_{11,12} = J_{15,16} = J_{5,6x} = 10$; $J_{17,18} = 9$; $J_{7,17} = J_{4,18} = 7$; $J_{5,6n} = 5$; $J_{4,5} = 2.5$; $J_{4,17} = 1$ Hz

3. Bis-[2.X]- α -Homobenzole, Darstellung und Struktur

3.1 Einführung

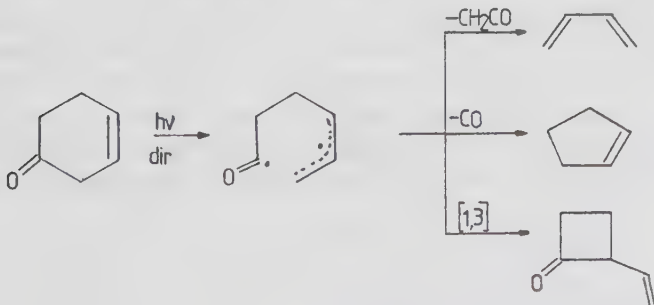
In der Ketonphotochemie finden die β , γ -ungesättigten, vor allem cyclischen, Ketone einen populären und prominenten Platz⁷⁵⁾. Grundsätzlich geht diese Spezies sowohl typische Carbonyl- (z.B. Typ I Spaltung, Typ II Spaltung, Oxetanbildung) als auch Alkenreaktionen (z.B. Cycloadditionen, cis-trans-Isomerisierung, Reduktionen) ein. Welcher Weg in effizienter Weise eingeschlagen wird, hängt dabei nicht unwesentlich von den Strukturmerkmalen des Substrates ab.

Für den präparativ orientierten Chemiker sind folgende Regeln wichtig:

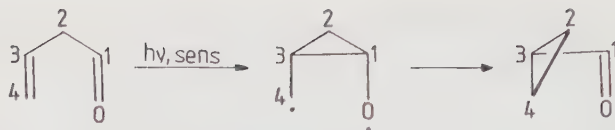
- 1) Bei der direkten Anregung findet im wesentlichen die 1,3-Acylverschiebung,
- 2) bei triplettsensibilisierter Anregung vor allem 1,2-Acylverschiebung statt.

Obwohl die mechanistischen Einzelheiten noch nicht eindeutig geklärt sind, läßt sich die Lichtabhängigkeit verstehen⁷⁶⁾:

- 1) Die direkte Anregung führt zur α -Spaltung (Norrish-Typ-1) mit den sich daraus ergebenden Konsequenzen eines Diradikals ($S^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^1D$): 1,3-Verschiebung, Decarbonylierung, Ketenspaltung.

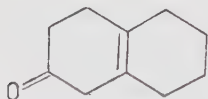


- 2) Sensibilisierung initiiert eine Bindung zwischen C-1 und C-3, worauf die Bindung C-1---C-2 in produktbildender Weise gebrochen wird ($T_1 (n, \pi^*) \rightarrow {}^3D$)⁷⁷⁾. (Die Verwandtschaft zur Di- π -Methanumlagerung⁷⁸⁾ wird auch mit der Bezeichnung Oxa-di- π -Methanumlagerung ausgedrückt⁷⁹⁾).

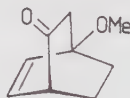


Diesem schrittweisen Mechanismus steht in einigen Fällen die Annahme konzertierter Reaktionsabläufe gegenüber⁸⁰⁾.

Obwohl die Oxa-di- π -methanumlagerung bei direkter Anregung entdeckt wurde⁸¹⁾, ist die Zahl der auf diese Weise gebildeten Cyclopropylketone relativ begrenzt geblieben⁸²⁾. Mechanistische Untersuchungen sind diesbezüglich äußerst rar: 78 reagiert nach isc aus dem Triplettzustand heraus; für 79 fand man hingegen, daß die 1,2-Verschiebung bei direkter Bestrahlung mit Triplettquenchern nicht beeinflussbar ist⁸³⁾.

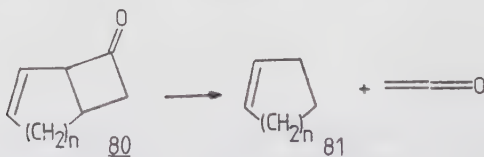


78

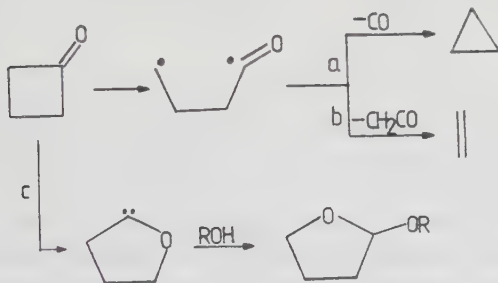


79

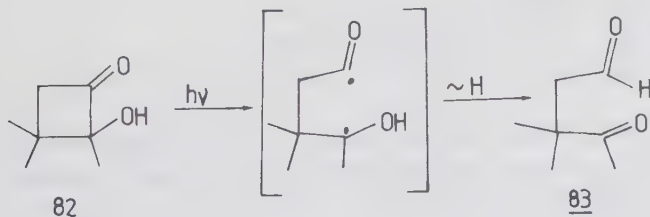
Die 1,3-Acylverschiebung führt zu einem isomeren β,γ -ungesättigten Keton und sollte demnach ein Photogleichgewichtsprozeß sein, wenn das Produkt nicht durch Folgereaktionen konsumiert wird. In den allgemeinen Fällen 80 mit $n = 1, 2$ ist Ketenabspaltung zu 81 eine unvermeidliche Folge⁸⁴⁾. Dies gilt nicht generell für β,γ -ungesättigte Cyclobutanone: Kann sich kein konjugiertes System ausbilden, bzw. erfahren die sich ausbildenden p-Orbitale nicht von vornherein gute konjugative Unterstützung, wird eher Decarbonylierung als Ketenabspaltung beobachtet⁸⁵⁾.



Im folgenden sollen allgemeine Ergebnisse der Cyclobutanonphotochemie dargestellt werden, da sie im Zusammenhang mit unserer Zielsetzung wichtig sind. Wesentliche Merkmale sind nachstehend zusammengefaßt:



Daß photochemisch angeregte Cyclobutanone in Lösung Ketten und untergeordnet CO eliminieren können, wurde erstmals von QUINKERT gezeigt⁸⁶⁾ (die Gasphasenphotodecarbonylierung des Cyclobutanons selbst war schon seit längerem bekannt⁸⁷⁾). Die Photochemie dieser Substanzklasse unterscheidet sich damit qualitativ und/oder quantitativ von derjenigen der höheren Homologen. Während Cyclopentanone und -hexanone vorwiegend intramolekulare Disproportionierung des Alkyl/Acyl-Diradikals eingehen, wird dieses bei Cyclobutanonen nur in Ausnahmefällen beobachtet⁸⁸⁾, z.B. 82 $\longrightarrow$ 83.



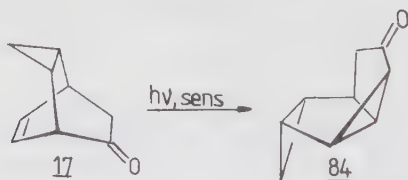
Ein interessanter Aspekt ist die Oxacarbonbildung (Weg c). Obwohl sie am Cyclocamphanon entdeckt wurde⁸⁹⁾, ist sie an Cyclopentanonen die Ausnahme geblieben, während die Ringerweiterung zu Fünfringacetalen die Regel ist. Allerdings konnte das Oxacarbon bislang lediglich durch protische Lösungsmittel abgefangen werden, mit Olefinen gelingt dies

nicht. In jüngster Zeit ist eine Dimerisierung festgestellt worden⁹⁰⁾. Das von anderen Alkanonen abweichende Verhalten der Cyclobutanone gab zu mechanistischen Interpretationen Anlaß, ohne daß eine endgültige Klärung erreicht werden konnte^{91,92,93)}. Die meist stereospezifischen Reaktionen lassen jedenfalls das Vorliegen eines frei rotierenden 1,4-Diradikals unwahrscheinlich erscheinen.

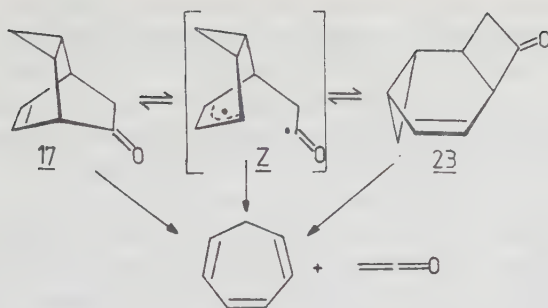
Für unser Interesse ist vor allem festzuhalten, daß die bisherigen Ergebnisse und Betrachtungen dem präparativen Chemiker keine eindeutige Entscheidungshilfe darüber geben, wie die Photochemie der speziellen Cyclobutanone u.U. gezielt in Richtung Decarbonylierung und Cyclopropanbildung gelenkt werden kann. Bei der Gasphasenphotolyse von Cyclobutanon wird die CO-Eliminierung mit zunehmender Wellenlänge gegenüber der Äthylenbildung begünstigt⁹⁵⁾. In Lösung läßt sich ein solcher Effekt bei den verschiedensten Cyclobutanonen nicht unbedingt erkennen⁹²⁾; es ist uns auch kein Beispiel bekannt, wo explizit danach gesucht wurde.

3.2. Trans-Bis-[2.1]- σ -homobenzolketon

IPAKTSCHI hatte über Isomerisierung von 17 zu 84 durch sensibilisierte Anregung berichtet^{75c)}.



Wie wir gefunden haben, führt die Belichtung einer ätherischen Lösung von 17 mittels quartzgefiltertem Licht zu 23, Tropiliden und Keten. Nach AGOSTA und TAKAKIS²¹⁾ bildet sich auch das trans-Bis-[1.1]- σ -homobenzol⁹⁴⁾.



Sie verwenden Pyrexfilter und benzolische Lösung, Unterschiede, die sich im Bestrahlungsergebnis kaum ausdrücken. Wie Tab. 3.1 zeigt, scheint die Verwendung von Quarzfilter hinsichtlich der Ausbeute einen leichten Vorteil zu bringen. Da wir jedoch präparative und nicht photomechanistische Interessen verfolgten, sind wir den Ursachen dieser leichten Diskrepanz nicht weiter nachgegangen. Die Frage der Wellenlängenabhängigkeit hat in der Photochemie β, γ -ungesättigter Ketone bisher nur eine untergeordnete Rolle gespielt. Drastische Effekte sind für $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -ungesättigte Systeme bekannt⁹⁶⁾.

Zeit (h)	Umsatz	LL	Filter	c $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	LM	Ausbeute <u>23</u> ^{+) 21)}
4	62%	450	Pyrex	-	Benzol	32%
12	57%	150	Pyrex	0.13	Äther	25%
4.3	67%	150	Quarz	0.03	Äther	38%
3	57%	2000	Quarz	0.07	Äther	38%

Tab. 3.1

+) bez. auf Umsatz

LL = Lampenleistung in Watt

Zur Optimierung der Ausbeute an 23 wurde die Reaktion unter präparativen Bedingungen gaschromatographisch verfolgt (0,075 molare, ätherische Lösung, Quarzfilter, 150 W Hg-Hochdrucklampe, Fallfilmbestrahlungsapparatur, Carbowax 20M GC-Säule, 140°C Ofentemperatur). Die zu bestimmten Zeiten durch automatische Integration ermittelten Peak-

flächen von Edukt 17 und Produkt 23 wurden zur Ausgangsfläche von 17 prozentual ins Verhältnis gesetzt (Abb. 19). Wie man sieht, ist die stetige Abnahme des Eduktes bis ca. 50% Umsatz von einer Zunahme an Produkt begleitet. Danach nimmt das Produkt ständig ab, wobei rasch Tropiliden gebildet wird. Das Optimum liegt also etwa bei 50% Umsatz und einem Verhältnis von 17 : 23 = 2.5 : 1. Um jedoch die DC-Trennung zu erleichtern, kann bis zu einem Verhältnis von 2 : 1 bestrahlt werden. Man umgeht so u.U. eine Zweifachchromatographie. Destillative (Drehbandkolonne!) oder säulenchromatographische Trennung von 17 und 23 gelingen nicht, so daß die Crux der Synthese von 23 die Plattenchromatographie bleibt, bei der - wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Schichtgüte - mehr oder weniger große Verluste an 23 hingenommen werden müssen.

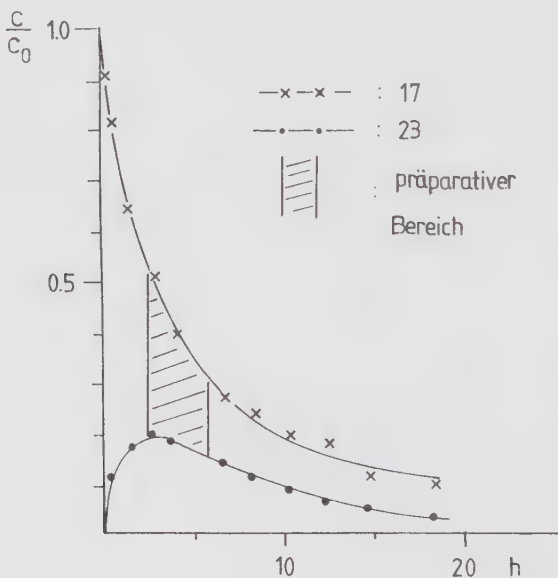


Abb. 19

23 ist ein farbloses Öl, welches sich an Licht und Luft sehr rasch gelb färbt und im Gegensatz zu 17 schnell polymerisiert. Die Konstitution von 23 folgt aus den ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Daten. Genannt seien die bei 1775 cm⁻¹ auftretende CO-Valenzschwingung

von Vierringketonen, sowie die Kopplung $J_{1,2}$ (< 1 Hz) als Beweis für die trans-Stellung der annellierten Ringe.

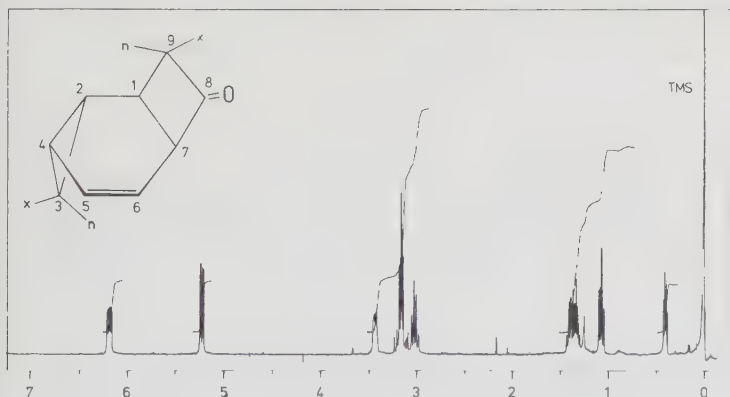


Abb. 20: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 23

$\delta = 6.18$	ddd	5-H	$\delta = 3.01$	q	1-H
5.21	dd	6-H	1.38	q	2-H
3.42	m	7-H	1.32	m	4-H
3.18	m	9n(9x)-H	1.06	td	3x-H
3.12	m	9x(9n)-H	0.38	q	3n-H

$J_{1,2} = 0$; $J_{1,7} = 9.5$; $J_{1,9n} = 9$; $J_{1,9x} = 8$; $J_{2,3n} = 4$; $J_{2,3x} =$
 $J_{2,4} = J_{3x,4} = 8.5$; $J_{3n,4} = 5.5$; $J_{4,5} = 5$; $J_{5,6} = 10.5$; $J_{6,7} = 4.5$;
 $J_{7,9n} = 1.5$; $J_{7,9x} = 3$; $J_{9n,9x} = 17.5$ Hz

^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3):

$\delta = 206.2$ (C-8), 130.7 (C-5(6)), 115.2 (C-6(5)), 57.7 (C-9(7)),
 51.3 (C-7(9)), 22.7 (C-1), 19.6 (C-2(4)), 17.3 (C-4(2)), 9.9 (C-3)

Aus mechanistischen wie auch präparativen Gesichtspunkten interessiert die Herkunft des Ketens - ist 23 die Quelle oder 17 oder eine Zwischenstufe Z? Dazu bestrahlten wir äquimolare ätherische Lösungen von 17 und 23 extern (um die Umsatzgeschwindigkeit klein zu

halten) unter gleichen Bedingungen in Reagenzgläsern (Pyrexglas) und verfolgten den Bestrahlungsverlauf gaschromatographisch, wobei jetzt auch das Tropiliden (Trop) erfaßt wurde (Abb. 21).

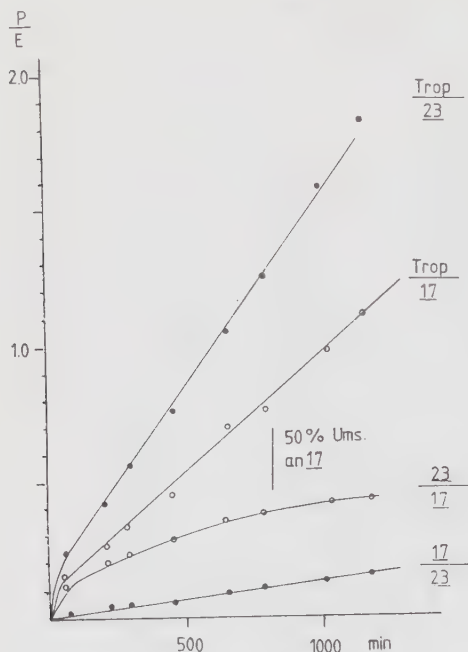


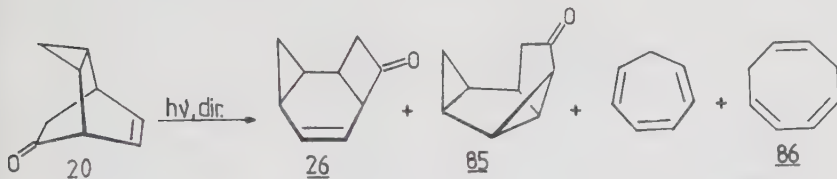
Abb. 21 $P = \text{Produkt}, E = \text{Edukt}$

Das Verhältnis Trop/17 wächst von Anfang an schneller als dasjenige von 23/17, d.h. es ist von vornherein mehr Tropiliden als Keton 23 vorhanden. Wie der Vergleich mit der Bestrahlung von 23 zeigt, reagiert dieses zwar vornehmlich zu Tropiliden ab, doch ist die Geschwindigkeit, mit der das Verhältnis Trop/23 wächst, nur etwa 1.5 mal größer als diejenige, mit der Trop aus 17 gebildet wird. Der Schluß lautet, daß sich Trop nicht nur aus 23, sondern auch aus der Zwischenstufe bzw. direkt aus 17 abspaltet. Letzteres wird von AGOSTA angenommen²¹⁾.

Bemerkenswert ist ferner, daß 23 - wenn auch in geringem Maße - zu 17 umlagert, ein Verhalten, das bei 2-Vinylcyclobutanonen offenbar noch nicht gefunden wurde^{75b)}.

3.3 cis-Bis-[2.1]- σ -homobenzolketon

Bei der präparativen Belichtung von 20 in einer Fallfilmbestrahlungsapparat (0.15 molare, ätherische Lösung, 150W Hg-Hochdruckbrenner, Quarzfilter, 26 h, 79.3% Umsatz) entstehen die Isomeren 26 (40%), 85 (12%) sowie Cycloocta-1,3,6-trien 86 (2.6%) und Tropoliden*.



Im Vergleich mit der Belichtung von 17 konstatiert man neben dem überraschenden Auftreten von 85 eine später einsetzende und langsamere Bildung von Tropoliden. Dies ist präparativ vorteilhaft, da man bis zu Umsätzen von 80 - 90% belichten kann, ohne allzu große Verluste an 26 in Kauf nehmen zu müssen. Die Bestrahlung sollte bei einem 26:20-Verhältnis von 2.0-2.5 abgebrochen werden.

Bei Verwendung einer 2000W Lampe (Quarzfilter, 0.075 molare Lösung) ist die Produktverteilung nach 94proz. Umsatz deutlich verschieden: 2.5% 85, 57.7% 26 und 33% Spaltungsprodukte (Tropoliden, Keten, 86)*.

Die Konstitution des farblosen Öles 26 ist durch spektroskopische Daten gesichert. Typisch sind $\nu_{CO} = 1775 \text{ cm}^{-1}$ und $J_{1,2} = 7 \text{ Hz}$. Die cis-Geometrie wird auch an Verschiebungsdifferenzen zu 23 deutlich ($\Delta\delta \text{ 3n-H}$, $\Delta\delta \text{ 7-H}$). Auf 85 wird weiter hinten eingegangen.

Die Befunde von Abb. 24 wurden unter gleichen Bedingungen erarbeitet wie die von Abb. 21 (s. S. 48). Danach ist das Verhältnis 26:20 ständig größer als das Verhältnis Trop:20. Bei sehr kleinen Umsätzen (<10%) verläuft die Abspaltung von Tropoliden aus 20 langsamer als aus 26, wie durch Extrapolation gegen $t = 0$ geschlossen wird. Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß 20 nicht, oder nur in sehr geringem Maße, direkt Tropoliden eliminiert. Dies muß nicht für eine

* Prozentangaben beziehen sich auf den Umsatz und auf ein typisches Experiment.

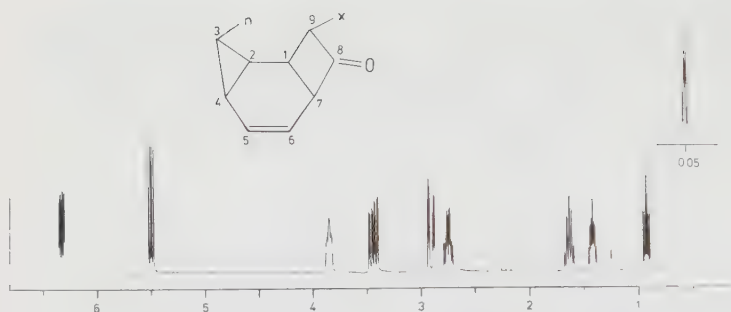


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **26**

$\delta = 6.33$	ddd	5-H	$\delta = 2.75$	m	1-H
5.50	dd	6-H	1.64	m	2-H
3.85	m	7-H	1.43	m	4-H
3.44	ddd	9x-H	0.93	dt	3x-H
2.91	dt	9n-H	0.05	dt	3n-H

$J_{9n,9x} = 17.5$; $J_{5,6} = 10.0$; $J_{1,7} = J_{1,9x} = 9.5$; $J_{2,3x} = J_{3x,4} = 8.4$;
 $J_{2,4} = 8$; $J_{1,2} = 7$; $J_{2,3n} = 6.5$; $J_{6,7} = 6.0$; $J_{4,5} = 5$; $J_{3n,3x} =$
 $J_{3n,4} = 4.5$; $J_{7,9x} = 3$; $J_{1,9n} = J_{7,9n} = 2.5$; $J_{5,7} = 2$ Hz

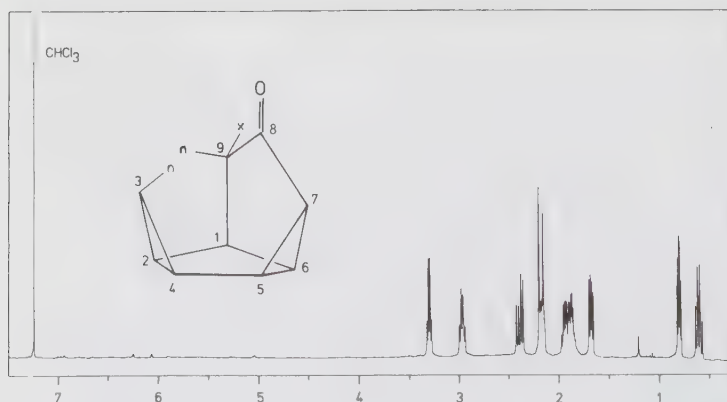


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **85**

b = 3.30	'q'	6-H	b = 1.94	m	4-H
2.97	m	1-H	1.88	m	2-H
2.40	dd	9x-H	1.69	dd	7-H
2.18	'd'	9n-H	0.81	m	3n-H
2.18	m	5-H	0.61	m	3x-H

$$J_{9n,9x} = 17; J_{5,7} = 9.5; J_{1,9} = J_{4,5} = J_{2,3x} = J_{2,4} = J_{3x,4} = 8;$$

$$J_{3n,3x} = 6; J_{1,2} = J_{1,6} = J_{5,6} = J_{6,7} = 5.5; J_{2,3n} = J_{3n,4} = 4;$$

$$J_{3x,6} = 1 \text{ Hz}$$

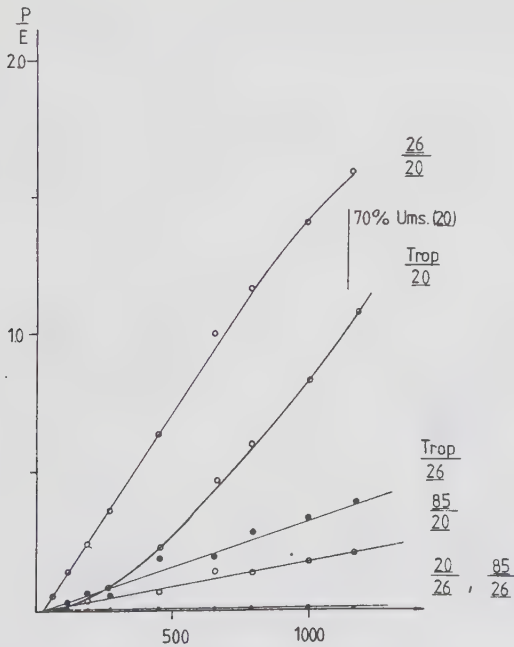


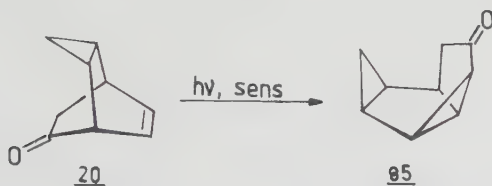
Abb. 24

P = Produkt

E = Edukt

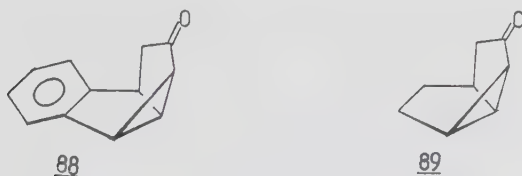
Trop = Tropiliden

durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt ist.



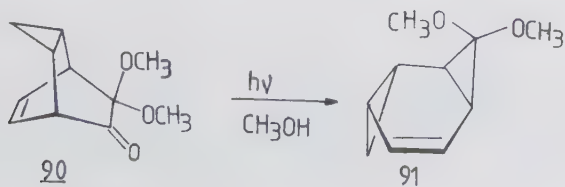
Wegen $\nu_{\text{CO}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ ist eine Cyclobutanoneinheit (und damit z.B. ein $[2\pi + 2\pi]$ -Dimeres) ausgeschlossen. Ein $[2\pi + 2\sigma]$ -Produkt ist mit dem ^1H -NMR-Spektrum nicht zu vereinbaren (darüberhinaus ist bislang noch keine triplettsensibilisierte $[2\pi + 2\sigma]$ -Reaktion beobachtet worden).

In der Zuordnung von 85 verwundern lediglich die ungleichen Kopplungen zwischen 5-H/6-H und 7-H - was aber im Falle von 88 ebenfalls festgestellt worden ist⁹⁷⁾.

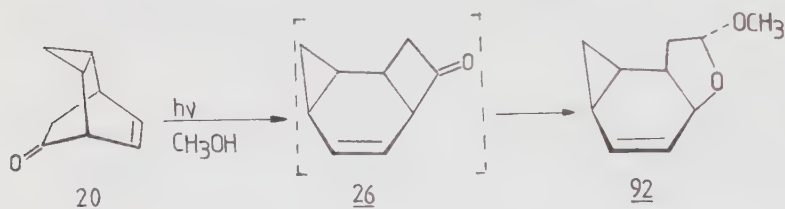


Im Massenspektrum tritt neben dem M^+ -Peak ($m/e=134$) ein base-peak von $m/e=91$ auf, was einer Ketenabspaltung mit nachfolgendem Wasserstoffverlust zum C_7H_7^+ -Ion entspricht. In 89 ist $m/e=80$ base-peak - ebenfalls einer Ketenabspaltung als Hauptfragmentierung entsprechend⁹⁸⁾.

Auf der Suche nach einer besseren Methode zur Decarboxylierung von 20/26 und damit zu einer Synthese von 32 diente uns die von SCHARF et al.⁹⁹⁾ durchgeführte Decarboxylierung von 90 als Hinweis.



Wenngleich für $90 \rightarrow 91$ eher ein radikalstabilisierender Effekt der Methoxygruppen als ein Lösungsmiteleinfluß maßgebend ist, haben wir dennoch die Chancen einer effizienten Decarboxylierung in Methanol geprüft. Nach 30proz. Umsatz (Pyrex, 150W, Hg-Hochdrucklampe) in einer 0.04 molaren methanolischen Lösung werden überraschenderweise keine Kohlenwasserstoffe, also auch kein Tropiliden gefunden. Bezogen auf den Umsatz isoliert man zu 67% 92 und 20% nicht weiter identifizier- te, chromatographisch nicht trennbare Produkte. Die Bestrahlung von 20 in Methanol ist also für unsere Ziele ohne Vorteil.



Das Entstehen von 92 ist konsistent mit der in der Einführung vorge- stellten Oxacarbonbildung aus Cyclobutanonen; die Struktur der nicht kristallisierenden Verbindung wird durch die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Daten bestätigt. Die exo-Anordnung der Methoxygruppe ergibt sich aus den Kopplungen 9,10n und 9,10x, wobei die Zuordnung von 10n und 10x über die Kopplung $J_{1,10}$ erfolgt. Zwar läßt sich $J_{1,2}$ nicht direkt ablesen, aber aus der Summe der Kopplungen für 1-H (25 Hz) kann man $J_{1,2}$ zu ca. 7.5 Hz abschätzen.

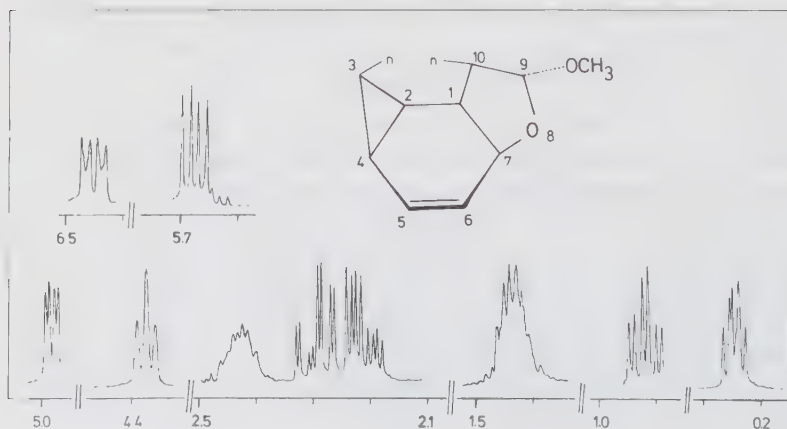


Abb. 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 92

$\delta =$	6.45	dd	5-H	$\delta =$	2.29	ddd	10x-H
	5.68	dd	6-H		2.22	ddd	10n-H
	4.98	dd	9-H		1.44	m	2-H, 4-H
	4.37	't'	7-H		0.92	td	3x-H
	3.33	s	OCH ₃ ^{+))}		0.25	dt	3n-H
	2.42	m	1-H				

+) nicht abgebildet

$$J_{10n,10x} = 13.5; J_{5,6} = 10; J_{2,3x} = J_{3x,4} = 8.5; J_{1,10x} = 8; J_{1,7} = 6.5; J_{6,7} = J_{9,10n} = 6; J_{2,3n} = J_{3n,4} = J_{4,5} = 5.5; J_{3n,3x} = 4; J_{1,10n} = 3; J_{9,10x} = 2.5 \text{ Hz}$$

3.4 trans-Bis-[2.2]- α -homobenzolketone

3.4.1 Belichtung von 18

Die Produktbildung bei der Bestrahlung von 18 entspricht der bei 17 (s. Kap. 3.2). Es werden 1,3-Acylverschiebung zu 24, Ketenabspaltung zu 93 und Decarbonylierung zu 94, aber keine 1,2-Acylverschiebung beobachtet.

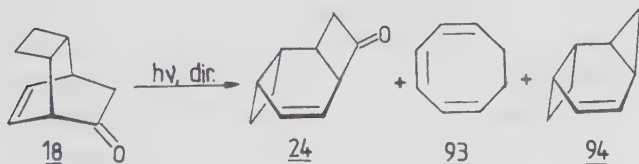


Abb. 26 informiert über die zeitliche Änderung des Anteils an 18 (0.05 molare ätherische Lösung, Quarzfilter, 150W Hg-Hochdrucklampe): Danach wird das Optimum bei ca. 60% Umsatz erreicht, entsprechend einem Verhältnis von 18:24 ~ 1:1. Bricht man die Reaktion in diesem Stadium ab, so lassen sich - bezogen auf den Umsatz - ca. 60% 24 dünnschichtchromatographisch isolieren.

Die Frage, ob Keten direkt aus 18 oder nur über 24 gebildet wird, lässt sich nicht klar beantworten, da die Bildungsgeschwindigkeiten von 24 und 93 aus 18 sich bei kleinen Umsätzen kaum unterscheiden und 93

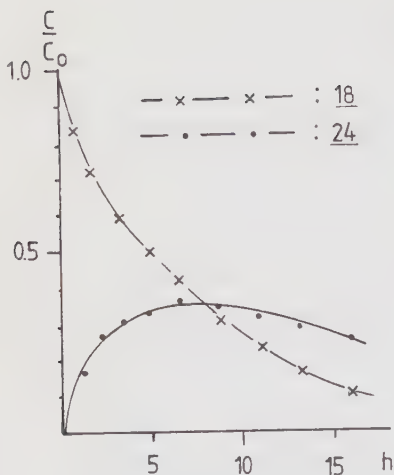


Abb. 26

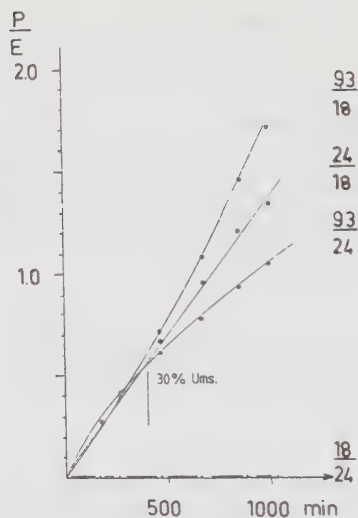


Abb. 27 P = Produkt, E = Edukt

auch aus 24 mit ähnlicher Geschwindigkeit entsteht. Erst bei Umsätzen $> 30\%$ erkennt man, daß 93 schneller als 24 und schneller aus 18 als aus 24 gebildet wird (Abb. 27). Es ist deshalb plausibel, daß 93 nicht allein aus 24 hervorgeht.

Die Rückreaktion zu 18 ist bei der Belichtung von 24 nicht meßbar.

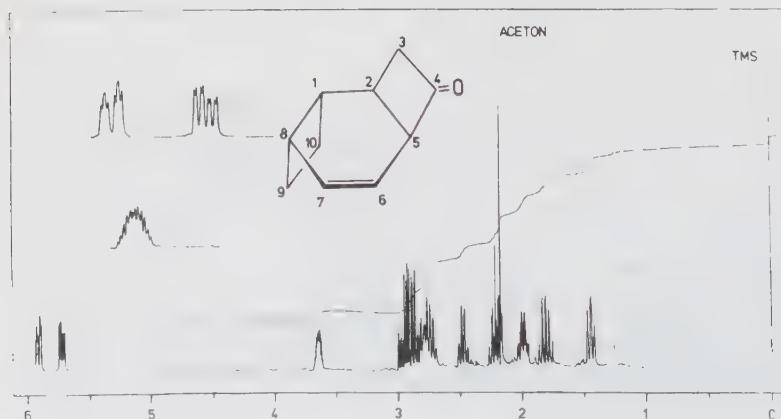


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 24

$\delta = 5.87$	'dt'	7-H	$\delta = 2.71$	m	10x-H
5.69	ddd	6-H	2.46	qd	2-H
3.61	m	5-H	2.20	tt	9x-H
2.93	ddd	3x-H	1.98	qdd	1-H
2.83	ddd	3n-H	1.80	m	10n-H
2.76	m	8-H	1.43	m	9n-H

$$J_{1,2} = 0; J_{1,8} = J_{1,10n} = J_{2,5} = J_{8,9x} = J_{9x,10n} = 8; J_{1,9n} = 1.5;$$

$$J_{2,3x} = J_{2,3n} = 8.5; J_{3x,5} = 4.5; J_{3n,5} = 2.5; J_{3n,3x} = 17.0; J_{5,7} =$$

$$J_{7,8} = 3; J_{5,6} = 5; J_{6,8} = 1.5; J_{6,7} = J_{10n,10x} = J_{9n,10n} = J_{9n,9x} =$$

$$J_{1,10x} = 10; J_{8,9n} < 3 \text{ Hz}$$

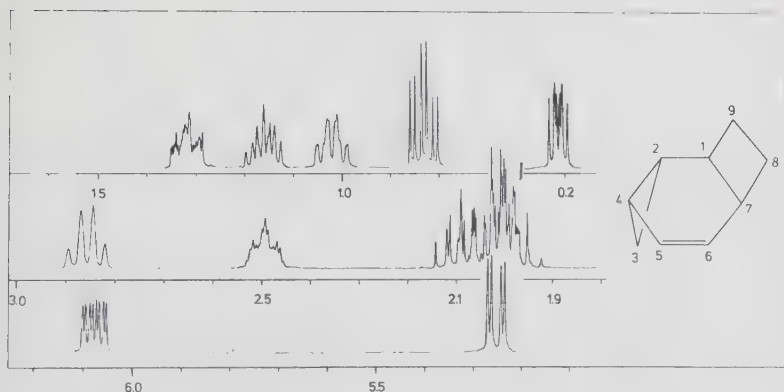


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 94

$\delta = 6.08$	ddd	5-H	$\delta = 1.32$	m	8n-H
5.25	dd	6-H	1.16	m	4-H
2.86	br q	1-H	1.02	m	2-H
2.50	m	7-H	0.83	td	3x-H
1.92-		9n-, 9x	0.21	dt	3n-H
2.15	m	8x-H			

$$J_{5,6} = 10; J_{1,7} = J_{1,9n} = J_{1,9x} = 8.5; J_{2,3x} = J_{3x,4} = J_{2,4} = 8;$$

$$J_{4,5} = 5.5; J_{2,3n} = J_{3n,4} = 4.5; J_{3n,3x} = 3.5; J_{6,7} = 3; J_{5,7} = 2;$$

$$J_{1,2} = 1; J_{7,8n} = 0.5 \text{ Hz}$$

Zwecks Isolierung von 94 wird 18 in ätherischer, 0.05 molarer Lösung mit Licht der Wellenlänge >280 nm (Pyrexfilter) bis 85proz. Umsatz bestrahlt. Aus dem Rohphotolysat läßt sich ein Flüssigkeitsgemisch (17%) destillieren (40°C , 20 Torr), das im wesentlichen aus 94 und 93 (3:1) besteht und aus dem 94 gaschromatographisch abgetrennt werden kann. Laut GC-MS-Analyse enthält das Destillat des weiteren ca. 7% Benzol und drei Isomere des Cycloocta-1,3,5-triens. Bei letzteren dürfte es sich um die bekannten Photoprodukte von 93 handeln¹⁰⁰). Die photolytische Ausbeute an 94 beläuft sich auf ca. 17%. Daneben sind 10% 24 isolierbar.

Die Konstitutionen der flüssigen, farblosen und relativ beständigen Verbindungen 24 ($\nu_{\text{CO}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$, $M^+ = 148$) und 94 ($M^+ = 120$) werden in Kap. 3.7 eingehend besprochen.

3.4.2 Belichtung von 19

Erste Versuche, 19 unter Verwendung von Quarzfilter zu photolysieren, erbrachten vor allem polymeres Material. Wir haben daher - im Gegensatz zu MEHTA und SRIKRISHNA* - Pyrexfilter eingesetzt, nicht zuletzt deshalb, um eine $[2\pi+2\pi]$ -Cycloaddition zu vermeiden.

Da die gaschromatographischen Retentionszeiten von 25 und 19 identisch sind, wird die Reaktion dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Man bestrahlt, bis die mit KMnO_4 angefärbten DC-Flecken der beiden Verbindungen etwa gleich groß sind, d.h. bis zu einem ungefähren Verhältnis $\underline{25:19} = 1:1$. Dies entspricht dem Optimum der Bestrahlung von 18 (s. Kap. 3.4.1).

Aus einer 0.1 molaren, ätherischen Lösung gewinnt man so nach 17 h (150W, Hg-Hochdruckbrenner) durch Destillation des Rohmaterials eine gelbe Flüssigkeit (8%), die aus Cyclooctatetraen (COT, 68%) und 95 (31%) besteht. 95 läßt sich daraus gaschromatographisch rein isolieren**. Dünnenschichtchromatographisch erhält man 19 zu 18% zurück (entsprechend einem Umsatz von 82%). Die Ausbeute an 25 beträgt 19% (23.2% bezogen auf Umsatz).

* Über die Photochemie von 19 haben, nach Abschluß unserer Arbeiten, G. MEHTA und A. SRIKRISHNA berichtet¹⁰¹). Sie konnten 25, nicht aber 95 identifizieren.

** Inzwischen hat M. MAAS in unserem Arbeitskreis diesen Kohlenwasserstoff auf anderem Wege in größerem Maßstab gewonnen¹⁰²).

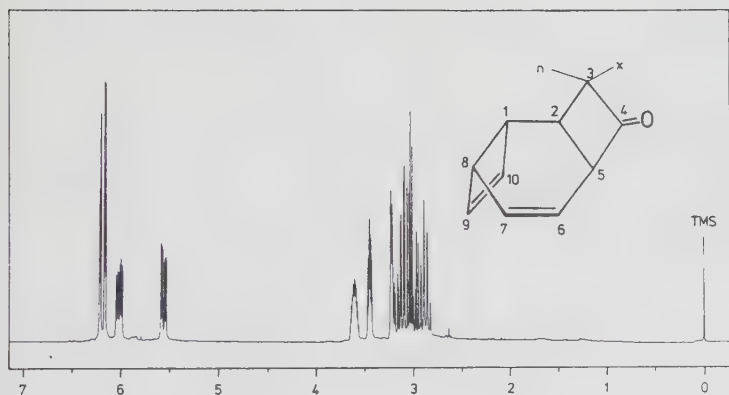
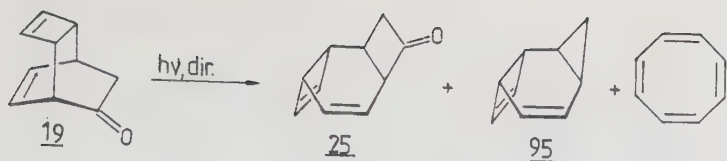


Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von 25

$\delta = 6.21$	dd	10-H	$\delta = 3.23$	m	1-H
6.16	dt	9-H	3.15	ddd	3n-H
6.01	ddd	7-H	3.01	ddd	3x-H
5.56	ddd	6-H	2.87	m	2-H
3.61	m	5-H			
3.46	m	8-H			

$J_{3n,3x} = 17$; $J_{6,7} = 10.5$; $J_{2,5} = J_{2,3n} = J_{2,3x} = 9$; $J_{3x,5} = J_{7,8} = 5$;
 $J_{1,8} = J_{5,6} = 4$; $J_{9,10} = 3$; $J_{5,7} = J_{3n,5} = 2.5$; $J_{1,10} = J_{6,8} = J_{8,9} = 1$;
 $J_{7,9} = 1$?; $J_{1,2} < 1$ Hz

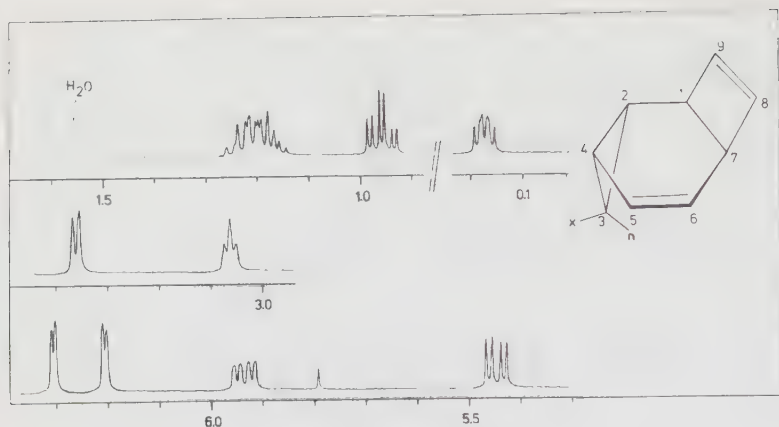


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von **95**

$\delta = 6.30$	br d	8(9)-H	$\delta = 3.06$	m	7-H
6.20	br d	9(8)-H	1.14-		
5.94	'dd'	5-H	1.27	m	2-H, 4-H
5.44	dd	6-H	0.96	td	3x-H
3.36	br d	1-H	0.17	dt	3n-H

$$J_{5,6} = 10; J_{2,3x} = J_{3x,4} = 8.5; J_{2,3n} = J_{3n,4} = 5; J_{1,7} = 4.5; J_{6,7} = 4; J_{4,5} = 4; J_{3n,3x} = 3.5; J_{8,9} = 2.5 \text{ Hz}$$

Die Strukturen von **25** und **95** werden spektroskopisch gut belegt. So zeigen die ^1H -NMR-Spektren mit $J_{1,2} = 0 \text{ Hz}$ die trans-Ständigkeit der beiden Vierringe, bzw. von Drei- und Vierring. Die Cyclobuteneinheit wird durch die kleinen Kopplungen $J_{9,10} = 3 \text{ Hz}$, bzw. $J_{9,8} = 1 \text{ Hz}$, angezeigt.

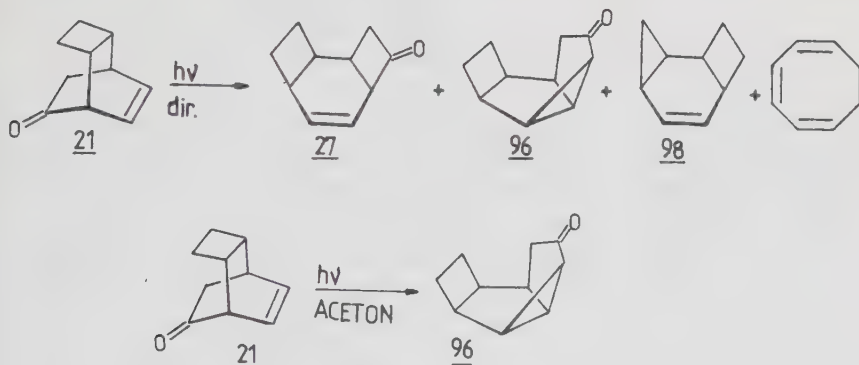
Das IR-Spektrum von **25** ist sehr bandenarm; $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ der Cyclobuten-C=C- und $\nu = 1780 \text{ cm}^{-1}$ der CO-Valenz-Schwingung sind typisch.

Interessanterweise zeigt **95** einen base-peak von $(\text{M}-1)^+$, entsprechend dem stabilen C_9H_9^+ -Kation²⁸⁰). Daneben tritt ein häufiges Fragment mit der Masse 115 (M^+-3 , 41%) auf. Dieses ist als Indenylkation interpretierbar und könnte aus dem Öffnungsprodukt von **95** nach Umlagerung und Aromatisierung entstanden sein.

3.5 cis-Bis-[2.2]- σ -homobenzolketon

Die direkte Belichtung von 21 führt zum gewünschten Keton 27, zu 96 und 98; daneben lassen sich Cycloocta-1,3,5-trien, bzw. dessen Isomere nachweisen. 98 stellt das erste, rein carbocyclische, unsubstituierte cis-Bishomobenzol dar. Wir nehmen an, daß es über 27 entsteht. Bei der Belichtung von 27 läßt sich 98 nachweisen, ein präparativer Vorteil ist damit jedoch nicht gegeben.

Durch sensibilisierte Bestrahlung von 21 wird allein das 1,2-Verschiebungsprodukt 96 erhalten.



Die Untersuchung des Bestrahlungsverlaufes wie bei 17 und 18 ist hier wegen identischer gaschromatographischer Retentionszeiten von Edukt 21 und Produkt 27 nicht möglich. Abbruch der Bestrahlung ist dann indiziert, wenn ihre DC-Flecken gleiche Größen haben.

Die Photolyse einer 0.05 molaren ätherischen Lösung von 21 (150W, Quarzfilter) liefert, nach DC-Trennung, bezogen auf den 68proz. Umsatz 52.5% 27, 25.1% 96 und 1.6% 98.

Zur gezielteren Darstellung des Decarbonylierungsproduktes 98 wurde eine 0.07 molare ätherische Lösung von 21 20 h (Umsatz: 90%) mit Pyrexfilter ausbestrahlt. Danach konnten isoliert werden: 15.6% 27, 19.5% 96 und 5% eines Gemisches aus 98, Cycloocta-1,3,5-trien und dessen Isomeren, in dem 98 zu 65% enthalten war. Die tatsächlich isolierbare Ausbeute an 98 wird durch die notwendige gaschromatographische Abtrennung auf unter 1% gedrückt.

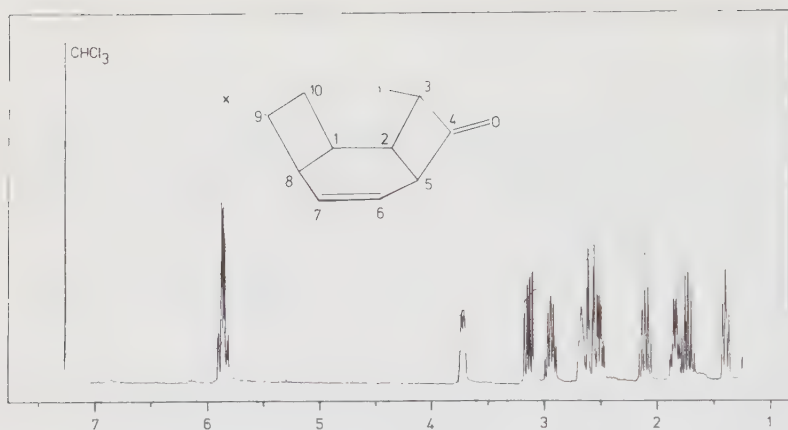


Abb. 32: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von 27

δ = 5.87	m	7-H	δ = 2.59	'dt'	3n-H
5.81	m	6-H	2.51	m	2-H
3.72	m	5-H	2.11	m	10n-H
3.14	ddd	3x-H	1.84	m	10x-H
2.94	m	1-H	1.73	p	9x-H
2.67	m	8-H	1.40	m	9n-H

$J_{3n,3x} = 17.5$; $J_{6,7} = 10.5$; $J_{10n,10x} = J_{1,10n} = 10$; $J_{2,3x} = J_{1,8} =$
 $J_{9x,10n} = J_{8,9x} = J_{9n,9x} = J_{9n,10n} = 9$; $J_{2,5} = J_{1,2} = J_{9x,10x} =$
 $J_{1,10x} = 8$; $J_{2,3n} = J_{5,6} = 3.5$; $J_{3x,5} = J_{3n,5} = J_{9n,10x} = 3$; $J_{7,8} =$
 2.5 ; $J_{8,10x} \sim 2$ Hz

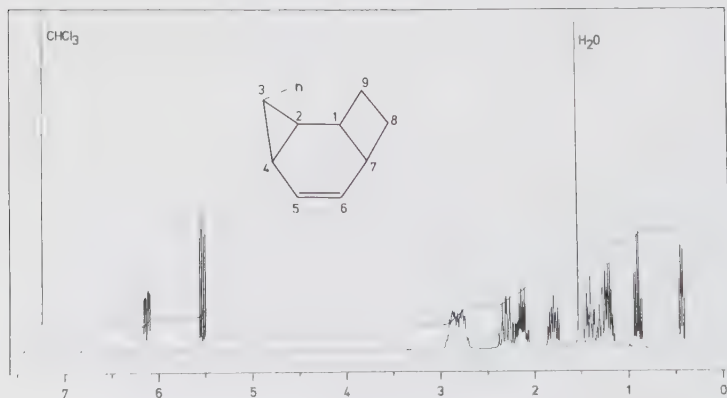


Abb. 33: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) von 98

$\delta = 6.13$	ddd	5-H	$\delta = 1.80$	m	9n-H
5.53	dd	6-H	1.40	m	8n-H
2.87	m	7-H	1.26	m	4-H
2.77	m	1-H	1.20	m	2-H
2.29	m	9x-H	0.90	td	3x-H
2.13	m	8x-H	0.43	dt	3n-H

$J_{5,7} = J_{1,9x} = J_{1,7} = J_{7,8x} = J_{8n,8x} = J_{8n,9n} = J_{9n,9x} = 10$; $J_{1,2} =$
 $J_{2,3x} = J_{2,4} = J_{3x,4} = J_{8n,9x} = J_{8x,9x} = 8$; $J_{7,8n} = 7$; $J_{6,7} = J_{8x,9n} =$
 $J_{1,9n} = 5$; $J_{2,3n} = J_{3n,3x} = J_{3n,4} = J_{4,5} = 4.5$; $J_{1,8x} = J_{5,7} = J_{7,9n} =$
 $J_{7,9x} = 1.5$ Hz

Zur separaten Synthese von 96 wird 21 in Aceton bestrahlt. Nach 1.8 h Belichtungszeit (0.03 molare Lösung, 150W, Pyrexfilter, Hg-Hochdrucklampe) ist bereits ein 95proz. Umsatz erreicht. Die chromatographische Ausbeute an 96 ($\nu_{\text{CO}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$) beträgt 41%, ohne daß laufende gaschromatographische Kontrolle einen Hinweis auf andere Produkte bringt.

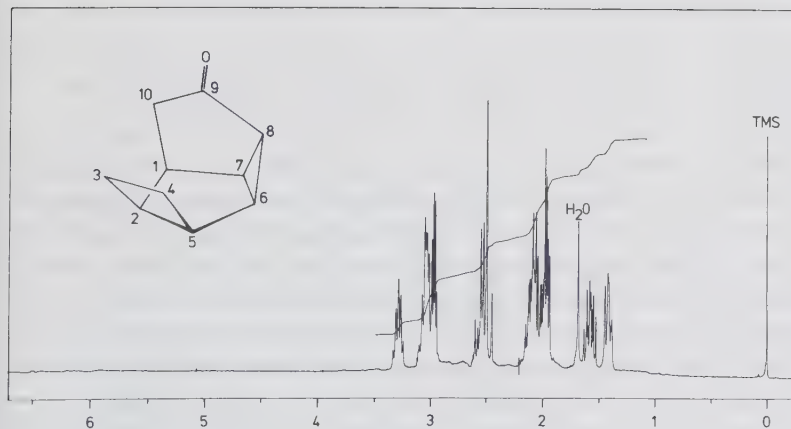


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 96

$\delta =$	3.24	p	2-H oder 5-H	(J: 4x 8Hz)
	3	m	u.U.: 1-H, 2-H	
	2.92	q	7-H?	(J: 3x 5.5 Hz)
	2.52	dd	10x-H	$J_{10n,10x} = 17.5$
	2.44	d	10n-H	$J_{1,10x} = 8.5 \text{ Hz}$
	2.0-			
	2.11	m	6-H ? und 3x-H oder 4x-H ?	
	1.90-			
	2.0	m	8-H ? und 3x-H oder 4x-H ?	
	1.53	m	3n-H oder 4n-H ?	
	1.37	m	4n-H oder 3n-H ?	

$^{13}\text{C-NMR}$	216.71	CO	38.17	6 oder 7-C
	49.08	1,2 oder 5-C	38.08	6 oder 7-C
	44.21	10-C	25.58	3 oder 4-C
	43.58	8-C	18.38	3 oder 4-C
	42.91	1,2 oder 5-C		
	40.30	1,2 oder 5-C		

Das sehr komplizierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 34) erlaubt keine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale, bzw. Signalgruppen. Daß ein Cyclopropanring vorhanden sein muß, geht vor allem aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und hier aus den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{C,H}}$ von 160-170 Hz für C-6, C-7 und C-8 hervor. Schließlich ist das erkennbare 10x-H nur um 0.1 ppm paramagnetisch gegenüber 9x-H in 85 (s. Kap. 3.3) verschoben, 10n-H gegenüber 9n-H in 85 etwas merklicher um 0.26 ppm in die gleiche Richtung. Obwohl die Differenzen nur klein sind, scheint sich die diamagnetische Anisotropie des Cyclopropanringes in 85 bemerkbar zu machen, denn der Einfluß der v.d.Waals-Pressung auf die chemischen Verschiebungen dürfte in beiden Systemen etwa gleich groß sein (im Basissystem 89 (s. S. 53) wird 4n-H bei $\delta = 1,56$ ppm gefunden⁹⁸⁾, also bei deutlich höherem Feld als 9n-H in 85, bzw. 10n-H in 96). Das Massenspektrum zeigt einen base-peak von $m/e=78$. Dies entspricht einem (sukzessiven) Zerfall des Moleküls ($M^+=148$) in Keten, Äthylen und Benzol. Dabei ist anzunehmen, daß zunächst Keten abgespalten wird, da ebenfalls ein relativ intensiver peak bei $m/e=91$ registriert wird (vgl. das Massenspektrum des Cycloocta-1,3,5-triens : $m/e=91$ (55%), 78 (100%)). Es besteht also eine gute Übereinstimmung mit dem Zerfall von 85 und 89 (s. Kap. 3.3).

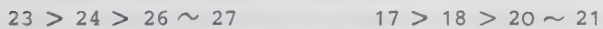
3.6 Zusammenfassende Betrachtung der Darstellung von 23-27

Die Crux der Synthesen besteht darin, daß 100proz. Bestrahlungsumsätze nicht oder nur unter erheblichem Substanzverlust möglich sind und andererseits die entstehenden Gemische plattenchromatographisch getrennt werden müssen, wobei wiederum - wahrscheinlich in Abhängigkeit vom Plattenmaterial - Verluste auftreten.

Wie später noch verständlich wird (s. Kap. 6), ist der Vorteil der Ketofunktion so groß, daß umsatzbezogene Ausbeuten von ca. 30-50% akzeptiert wurden.

Obzwar das mechanistische Interesse an der Photochemie von β, γ -ungesättigten, bzw. β, γ -Cyclopropylketonen ungebrochen ist*, 103,104), haben wir detaillierte Untersuchungen (Quantenausbeuten, Quenchversuche, Wellenlängen- und Lösungsmittelabhängigkeiten) aus technischen und zeitlichen Gründen nicht durchführen können. Bemerkenswert sind folgende qualitativen Beobachtungen:

1. Ketenabspaltung ist in den 'anti-Verbindungen' 17 und 23 schneller als in den 'syn-Verbindungen' 20 und 26. Diesbezüglich ist zudem 24 stabiler als 23. Vorbehaltlich der exakten Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten besteht folgende Abstufung:

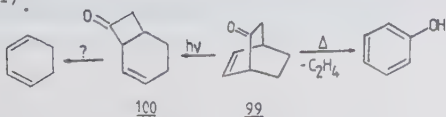


2. Oxa-di- π -Methanumlagerung findet bei direkter Anregung nur in den syn-Verbindungen 20 und 21 statt. Ihre 1,3-Verschiebungsprodukte 26 und 27 zeigen diese Reaktion nicht.

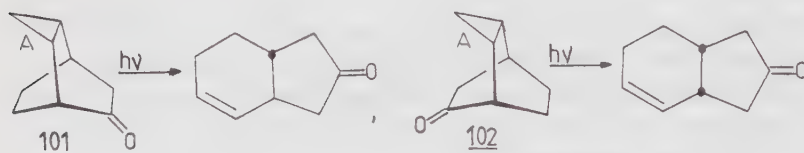
Die Beobachtungen dürften auch insofern das Interesse des mechanistisch interessierten Photochemikers beanspruchen, als sich bei der Thermolyse von 17 und 20 gewisse Analogien zu ihrem Photoverhalten zeigen. Es darf hier vorweggenommen werden (s. Kap. 4.1), daß thermische Ketaneliminierung nur für 17 dominierend ist. 20 schlägt diesen Weg in untergeordnetem Maße ein. 18 und 21 bevorzugen die Spaltung in Butadien und Phenol**.

* β, γ -Cyclobutylketone sind unseres Wissens noch nicht systematisch untersucht worden.

** Bei der Photolyse von 99 soll nur 100 entstehen¹⁰³⁾. Es erscheint jedoch denkbar, daß Cyclohexadien übersehen wurde. Thermisch geht 99 Alder-Rickert-Spaltung zu Äthylen und Phenol ein¹²¹⁾.



AGOSTA et al. konnten zeigen, daß die Photolysen der zu 17 und 20 analogen gesättigten Verbindungen 101 und 102 unter Beteiligung der externen Cyclopropanbindung A ablaufen¹⁰⁴⁾, und schlossen daraus auf das Vorliegen frei rotierender diradikalischer Zwischenstufen. Die gleichen Autoren schließen solche Zwischenstufen bei der Photolyse von 17 aus²¹⁾, da hier eine Beteiligung des Cyclopropanringes nicht auftritt. Diese Deutung ist u.U. konform damit, daß der niedrigste angeregte Singulettzustand in β,γ -ungesättigten Ketonen eine Geometrie bevorzugen sollte, die von MICHL als 'tight biradicaloid' bezeichnet wird^{75b, 105)}.



Der Unterschied in den Photolysen von 17 und 20 läßt nun vielmehr eine Beteiligung der internen Cyclopropanbindung in 17 plausibel erscheinen, die in 20 aus stereoelektronischen Gründen nicht mehr gegeben sein kann: Die Überlappung der Walsh-Orbitale mit der sich ausbildenden Allyleinheit ist nur für angeregtes 17 massiv genug, um die Bildung von Cycloheptatrien einzuleiten. Ähnliche Unterschiede sind für 23/26 gegeben.



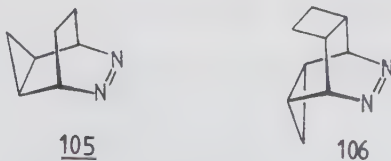
Die beschleunigte α -Spaltung in 17 und 18 ist wahrscheinlich auch der Grund für das Ausbleiben einer Oxa-di- π -Methanumlagerung (ODPM): In mehreren Fällen konnte gezeigt werden, daß mit abnehmender Geschwindigkeit der α -Spaltung (abnehmender Stabilisierung des 'Allyl-

radikals') die ODPM in den Vordergrund tritt und zwar wegen des nunmehr konkurrenzfähigen isc-Prozesses^{75b)}. So steigt beispielsweise die Ausbeute an 1,3-shift-Produkt 104 mit zunehmender Methylierung des Eduktes 103 in α -Position¹⁰⁶⁾.

Allerdings ist damit der gegenüber 20 effektivere 1,2-shift in 21 weniger gut erklärt, da der Vierring schwächer stabilisierend wirken sollte als der Dreiring. Es sei jedoch betont, daß die hier dargelegten Vorstellungen spekulativ sind.



Nicht uninteressant ist indessen der Vergleich mit einem ähnlichen Beispiel aus der Photochemie polycyclischer Azoalkane¹⁰⁷⁾. Für das thermisch labilere 105 wird eine größere Quantenausbeute der N_2 -Eliminierung festgestellt als für 106. Den Zusammenhang zwischen thermischer Labilität und Quantenausbeute erklärt man mit thermisch aktiviertem Zerfall aus dem angeregten Singulettzustand. Wird die Barriere nicht überschritten, findet entweder Fluoreszenz oder isc zum Triplettzustand statt.



3.7 Vergleich der ^1H -NMR-Daten und Strukturdiskussion der Bis-[2.X]- σ -homobenzole

Die Strukturbetrachtung der Bishomobenzole beinhaltet neben der Konfigurationszuweisung folgende Fragestellungen:

- (i) Welche Konformationen nehmen die beteiligten Vierringe ein?
(ii) Ist der Basissechseckring - insbesondere der cis-Verbindungen - wie bei Bis-[1.1]- σ -homobenzolen eben?

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen von 23/26 einerseits und 24/27 andererseits fällt auf, daß $\Delta\delta_{a_n-H}$ jeweils ca. 0.25 ppm beträgt. Die - ohnehin geringfügig - höhere Abschirmung von a_n-H in 26 gegenüber 23 scheint also kaum auf die Anisotropie des Dreieringes zurückzugehen (eine ähnliche Anisotropie von Vierringen ist unseres Wissens nicht bekannt). Zum anderen ist die jeweils ca. 0.3 ppm tieffeldverschobene Lage von e-H in den cis-Produkten 26 und 27 gegenüber 23 und 24 u.U. einem v.d. Waals-Effekt zuzuschreiben.

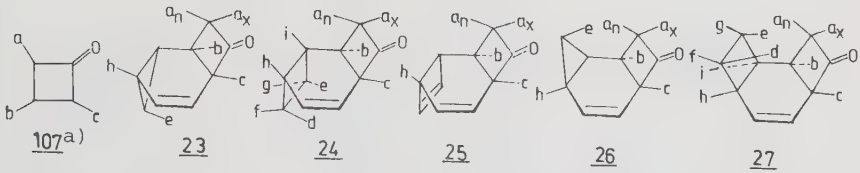
Aufschlußreich sind die Kopplungsverhältnisse (Tab. 3.2):

1. Die ^4J -Kopplung a_x, c ist in den trans-Verbindungen - mit Ausnahme von 23 - so groß wie die entsprechende Kopplung in Cyclobutanon 107. Dies könnte bedeuten, daß in 24 und 25 die a-H-tragende Methylengruppe in Richtung Molekülzentrum geneigt ist, was für a_x-H und c-H eine optimale 'flag-pole'-Stellung einbringt. Am Modell bilden dann a_n-H und b-H einen Diederwinkel von 180° .

2. In den cis-Verbindungen 26 und 27 sind die Kopplungen a_n, b ca. 6 Hz kleiner als in den trans-Verbindungen. Da in ersteren die oben angenommene Konformation der Cyclobutanone zu massiver transanularer v.d. Waals-Pressung führt, wird a_n-H aus dem Molekülzentrum herausgedrängt und bildet mit b-H einen Diederwinkel von $90^\circ-120^\circ$, was - unter Annahme der Gültigkeit der Karplus-Conroy-Kurve für diese Systeme - einem mittleren Wert von $J=3\text{Hz}$ entspricht¹⁰⁸⁾.

Wegen der sich ständig ändernden Diederwinkel in Cyclobutanen lassen sich aus deren ^3J -Kopplungen keine cis-trans-Beziehungen erkennen. So kann die trans-Kopplung u.U. größer sein als die cis-Kopplung¹⁰⁹⁾. In den diskutierten annelierten Teilstrukturen hingegen ist die cis-trans-Anordnung gewissermaßen 'fixiert' und sollte damit NMR-spektroskopisch relevant sein.

WIBERG und BARTH haben aus den Spektren von Bicyclopentanol 108 und Cyclobutanol 109 auf planare, bzw. gewinkelte Form der Cyclobutane geschlossen. In Tab. 3.3. werden ihre Daten zur Verdeutlichung des Zusammenhanges von Kopplungskonstanten und Diederwinkel wiedergegeben¹¹⁰⁾. (Die Numerierung der Wasserstoffe erfolgt so, daß sie sich



δ (ppm)

a_n	2.99	3.18	2.83	3.15	2.91	2.59
a_x	2.99	3.12	2.93	3.01	3.44	3.14
b	1.94	3.01	2.46	2.87	2.75	2.51
c	2.99	3.42	3.61	3.61	3.85	3.72
d	-	-	1.43	-	-	1.40
e	-	0.38	1.80	-	0.65	2.11
f	-	-	2.20	-	-	1.73
g	-	-	2.71	-	-	1.84
h	-	1.32	2.76	3.46	1.43	2.67

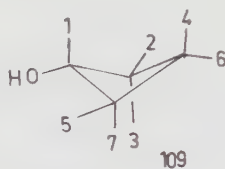
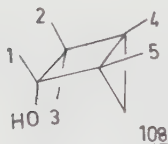
J (Hz)

i, j	$J_{i,j}$	$J_{i,j}$	$J_{i,j}$	$J_{i,j}$	$J_{i,j}$	$J_{i,j}$
a_n, b	10.0	9	8-9	9	2.5	3.5
a_x, b	6.4	8	8-9	9	9.5	9
b, c	-	9.5	8	9	9-10	8-9
a_n, c	2.8	1.5	2.5	2.5	2.5	3
a_x, c	4.6	3.0	4.5	5.0	3.0	3

Tab. 3.2

a) Werte entnommen aus der Arbeit von SUTCLIFF und WALKER¹¹⁵⁾.

in ihren jeweiligen sterischen Relationen entsprechen).



i, j	$J_{i,j}$	$\theta(^{\circ})^{+}$	$J_{i,j}$	$\theta(^{\circ})^{+}$
1,2	9.04	0	6.96	40
1,3	3.52	120	8.09	170
1,4	0.49		0.01	
2,5	0.1		5.16	
3,4	0.48	100	10.37	170
2,4	3.98	30	7.90	40

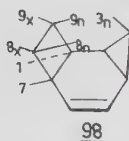
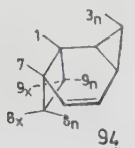
Tab. 3.3¹¹⁰⁾

+) Die Diederwinkel wurden von uns an Framework-Modellen abgeschätzt.

Offen bleiben die Konformationen der Cyclobutanteile in 24 und 27. Hier erkennt man keine ^4J -Kopplungen von 5 Hz, so daß eine Aussage über die Faltung nicht gemacht werden kann. Wir finden maximal 2 Hz, wie sie in tetrasubstituierten Vierringen üblich sind^{109,111)}. Auf Grund der Differenz der chemischen Verschiebungen von d-H und e-H in 24 und 27 läßt sich vermuten, daß C-9 etwas nach außen gekippt ist, so daß d-H im anisotropen Bereich der Doppelbindung bleibt. Wegen der auf diese Weise 'festgelegten' Diederwinkel wären die kleinen Kopplungen $J_{h,d}$ und $J_{d,g}$ (0-3 Hz) damit im Einklang.

Am Modell ersichtlich werden zudem maximale H-H Abstände in den vorgeschlagenen Konformationen, so daß die getroffenen Zuordnungen auch unter diesem Aspekt gerechtfertigt erscheinen. Schließlich sind die Vorstellungen auf die Kohlenwasserstoffe 94 und 98 übertragbar: In 98 wird 9_n -H nicht ins Molekülzentrum weisen, da das durch den Cyclopropylring fixierte 3_n -H diesen Platz schon einnimmt. Aber auch 8_n -H darf nicht über dem Mittelpunkt des Sechsrings stehen, so daß nur eine leichte Drehung von C-8 nach innen resultieren kann.

Am Modell ermitteln wir die in Tab. 3.4 angegebenen Diederwinkel. Für 94 fällt die kleine Kopplung $J_{7,8n}$ auf, darauf hindeutend, daß C-8 nach außen gedreht ist.



i, j	<u>94</u>		<u>98</u>	
	$J_{i,j}$	θ	$J_{i,j}$	θ
1, 9_n	8.5	170	5	120
1, 9_x	8.5	15	10	0
7, 8_n	0.5	100	7	150
7, 8_x	n.n.	30	10	20

Tab. 3.4

Die Frage nach der Konformation des Basissechsrings (vgl. COREY et al.¹¹²) soll ebenfalls anhand der zur Verfügung stehenden Kopplungskonstanten angegangen werden:

Die Kopplungen $J_{B,C}$ bzw. $J_{D,E}$ von 2.5 bis 6 Hz (Tab. 3.5) sprechen für Diederwinkel von 55-30°¹⁰⁸). An planaren Modellen werden 30-40° abgeschätzt, womit genügende Übereinstimmung sichtbar wird. Eine Deformation, wie sie in Fig. 3.1 in übertriebener Weise dargestellt ist, wäre u.U. in 27 möglich und vom Modell her am ehesten verständlich. Von einer solchen 'Verbiegung' würde $J_{A,F}$ unbeeinflusst bleiben. Es ist im besonderen diese Kopplung, welche die Planarität von Bis-[1.1]- σ -homobenzolen indiziert: Mit der an Bicyclopropylsystemen ausgearbeiteten Gleichung¹¹³)

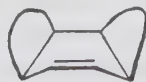
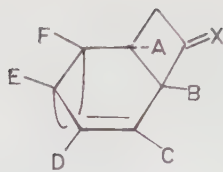
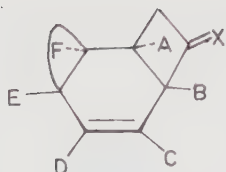


Fig. 3.1

$$J = 7.45 \cos^2 \theta + 0.27 \quad (\theta = 0-90^\circ)$$

wird eine vorzügliche Übereinstimmung von Modellwinkel (0°) und experimentell bestimmter Kopplungskonstanten (7.7 Hz) gefunden¹¹⁴). Wendet man obige Gleichung - mangels einer analogen Beziehung für Cyclopropylcyclobutansysteme - auf Bis[2.X]- σ -homobenzole an, so ergibt sich für 26 ein Diederwinkel A-H - F-H von 15-21°, wobei ein Meßfehler von ± 0.2 Hz berücksichtigt ist. Für 27 und 98 läßt sich der Diederwinkel nicht mehr berechnen ($\cos \theta > 1$!), es kann aber angenommen werden, daß er nahe 0° liegt, wenn man die Abweichung der Kopplungskonstanten von 7.7 Hz (ca. 0.3 Hz) in Betracht zieht.



i, j	<u>26</u>	<u>98</u>	<u>27</u>	<u>23</u>	<u>94</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>95</u>
B, C J (Θ) ⁺	6.0 (31)	5.0 (37)	3.5 (48)	4.5 (41)	3.0 (52)	5.0 (37)	4.0 (45)	4.0 (45)
D, E J (Θ) ⁺	5.0 (37)	4.5 (41)	2.5 (55)	5.0 (37)	5.5 (34)	3.0 (52)	5.0 (37)	4.0 (45)
A, F J (Θ)	7.0 (18)	8 (12) ⁺	8 (12) ⁺	0 (90)	1 (0)	0 (90)	1 (0)	0 (90)

Tab. 3.5: Kopplungskonstanten und Diederwinkel

+) Θ berechnet nach: $J = 8.5 \cos^2 \Theta - 0.28$ ($\Theta = 0-90^\circ$)¹⁰⁸⁾

Die Kopplungskonstanten $J_{A,F}$ der trans-Verbindungen 25 und 94 ($J=0-1\text{Hz}$) lassen Diederwinkel von $70-110^\circ$ erwarten, während in 23, 24 und 95 ($J=0\text{Hz}$) exakt 90° verwirklicht sein dürften.

Modellbetrachtungen zeigen, daß wegen der Diederwinkel sowohl in den cis-, als auch in den trans-Verbindungen eine schwache Vertwistung des Cyclohexenringes durchaus möglich ist. Diese kann vor allem durch die gegenüber Cyclopropanen erhöhte Flexibilität der Vierringe bedingt sein, d.h., wir nehmen an, daß Konformationsänderungen am Vierring auch den Diederwinkel A-H - F-H beeinflussen.

Zusammenfassend gehen wir davon aus, daß es sich bei den vorgestellten Verbindungen, mit Ausnahme vielleicht von 23, um bei Raumtemperatur konformativ verhältnismäßig starre Moleküle handelt. In Fig. 3.2 sind hier favorisierte Vorzugskonformationen skizziert.

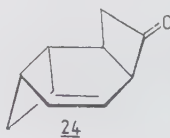
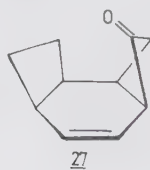
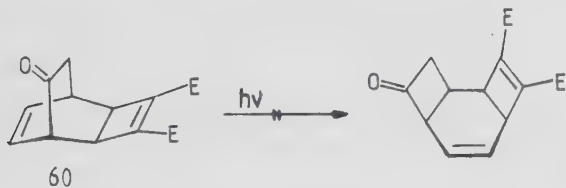


Fig. 3.2

3.8 Versuche zur Darstellung weiterer Bis-[2.2]- σ -homobenzole

In der Reihe der Bishomobenzolketone 23-28 sollte 28 durch Belichtung von 22 darstellbar sein (s. S. 8). Mit 60 stand uns ein Derivat von 22 zur Verfügung, für das die Chance, einen 1,3-Acylshift zu bekommen, davon abhing, inwieweit die Carbonylgruppe selektiv anregbar war.

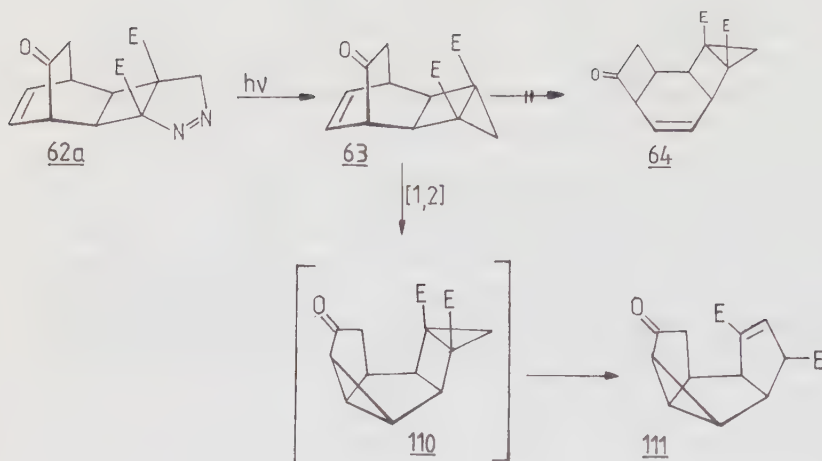
Mit Licht der Wellenlänge $> 280\text{nm}$ ergab 60 nach Umsätzen $< 10\%$ (Hg-Hochdrucklampe, 150W, $5 \cdot 10^{-3}$ molare, ätherische Lösung) keinerlei monomeres Produkt. Nach größeren Umsätzen (30-80%) konnte aus dem im wesentlichen polymeren Bestrahlungsrückstand allein das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Vermutlich wird im Anschluß an die Acyl-Spaltung der durch die Estergruppen aktivierte Vierring in die Reaktion einbezogen.



Bei der Belichtung von 62a war 64 das erhoffte Produkt (s. Kap. 2.1.3). Nach 50proz. Umsatz war im komplizierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches deutlich 63 auszumachen. Es konnte in 90proz. Reinheit durch PSC abgetrennt werden (CH_2Cl_2 -Äther=15:1, $R_f=0.15$; isolierte Ausbeute: 9.1% (ca. 18% bezogen auf Umsatz)).

Die 60min. Belichtung einer $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Lösung von 62a in Acetonitril (Hg-Hochdrucklampe, 150 W, N_2 -ges.-Lösung, Umsatz 80%) lieferte ein im wesentlichen aus Polymeren bestehendes Gemisch, aus dem nur ein Produkt in ca. 5% Ausbeute sauber abgetrennt werden konnte (PSC, CH_2Cl_2 -Äther=15:1, SiO_2 , $R_f=0.1$) und welches nach längerem Stehen (6 Monate) bei -20°C in Äther auskristallisierte.

Dabei handelt es sich um 111, welches durch eine Oxa-di- π -methanumlagerung von 63 und anschließende Bicyclopentan-Cyclopenten-Öffnung entstanden sein dürfte. Es bleibt offen, ob 110 $\longrightarrow$ 111 thermisch oder photochemisch ausgelöst wurde. (Die thermische Überführung von



Bicyclo [2.1.0] pentan-1,4-dicarbonsäuredimethylester in Cyclopenten-1,3-dicarbonsäuredimethylester verläuft bei 140°C mit einer Halbwertszeit von ca. 40min¹¹⁶⁾).

Die Strukturen von **63** und **111** folgen aus den spektralen Daten:

Die Kopplungskonstanten des Cyclopropanteiles von **111** sind direkt mit denjenigen von **85** vergleichbar (s. Kap. 3.3).

$J_{1,2} = 8.0$ und $J_{7,8} = 6.0$ Hz beweisen die 'cis-Konfiguration' und damit indirekt die sterischen Verhältnisse von **60** und **62a**!

Die Position der allylischen Estergruppe kann über die Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden. Wir vermuten jedoch, daß sie - bedingt durch disrotatorische Öffnung des Dreiringes - exständig ist.

Das Massenspektrum zeigt einen intensiven peak (88%, $m/e=182$ ($M^+ - C_6H_5OH$)), der auf Spaltung des Moleküls in Phenol und Cyclopentadiendiester schließen läßt.

Typisch für **63** ist das AB-Spektrum der Cyclopropanprotonen. Lagen und Kopplungskonstanten der anderen Protonen entsprechen der Verbindungsklasse. Im Massenspektrum findet man jetzt $m/e=182$ als base-peak, im Einklang damit, daß für die Spaltung von **63** eine geringere Umordnung als für diejenige von **111** vonnöten ist.

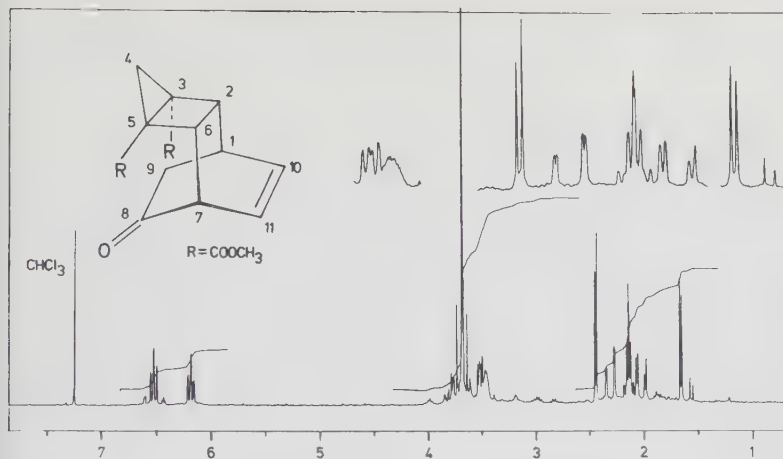


Abb. 35: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) von 63

δ = 6.53	m	10-H	δ = 2.31	dd	9n-H
6.18	m	11-H	2.10-		
3.69		OCH ₃	2.18	m	2-H, 6-H
3.53	dd	7-H	2.02	dd	9x-H
3.46	m	1-H	1.66	d	4-H
2.45	d	4-H			

$$J_{9n,9x} = 19.0; J_{10,11} = 7.0; J_{4,4'} = 4.0; J_{1,9n} = 2.0; J_{1,9x} = 3.5$$

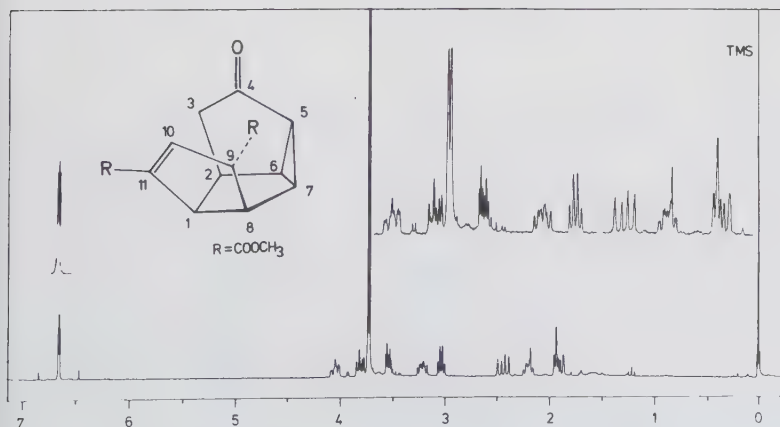


Abb. 36: ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl₃) von 111

$\delta = 6.65$	dd	10-H	$\delta = 3.21$	m	2-H
4.04	m	1-H	3.04	q	6-H
3.79	dt	8-H	2.44	m	3x-H
3.73	s	OCH ₃	2.20	m	7-H
3.72	s	OCH ₃	1.92	dd	5-H
3.53	dt	9-H	1.90	d	3n-H

$$J_{1,8} = J_{2,3x} = J_{7,5} = 10; J_{3n,3x} = 17; J_{1,2} = J_{8,9} = 8.0; J_{8,7} = 6.0;$$

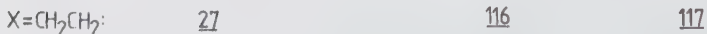
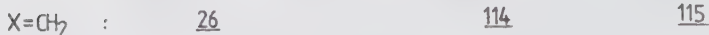
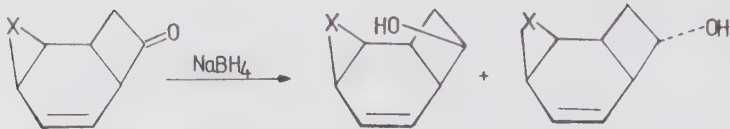
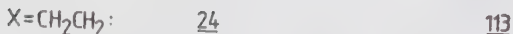
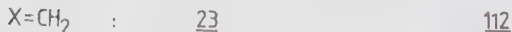
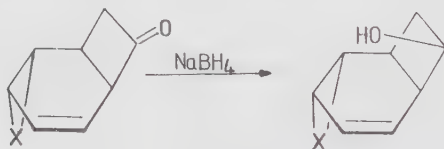
$$J_{2,6} = J_{5,6} = J_{6,7} = 5.5; J_{1,9} = J_{9,10} = 2.5; J_{7,9} = 1.5; J_{1,10} =$$

$$J_{1,3x} = 1.0 \text{ Hz}$$

3.9 Bishomobenzolalkohole

3.9.1 *Darstellung*

Die Ketone 23, 26, 24 und 27 werden mit NaBH₄ bei 0°C in Ausbeuten von 90-100% reduziert. Dabei entstehen aus den 'trans-Ketonen' nur die endo-Alkohole 112 bzw. 113, aus den 'cis-Ketonen' Gemische der endo- und exo-Alkohole 114/115 (6:1) bzw. 116/117 (7.5:1)*



* Für 116/117 ist die endo/exo-Zuordnung noch vorläufig.

Schwierigkeiten bereitet die Reinigung des Alkoholes 115. Auch wiederholte Chromatographie führte nicht zum Ziel.

Aus sterischen Gründen sollte für die Ketone der exo-Angriff günstiger sein. Deshalb ist es auf den ersten Blick erstaunlich, daß bei den sterisch anspruchsvolleren 'cis'-Verbindungen je zwei, bei den 'trans'-Isomeren jeweils nur ein Alkohol entstehen. Zwar läßt sich mit der ohnehin recht stereoselektiven Kombination NaBH_4 /Äthanol bei tieferen Temperaturen (-40°C) das endo/exo-Verhältnis in bisher nicht genau bestimmtem Ausmaß vergrößern (ca. 10:1 für 114/115), und auch Diisobutylaluminiumhydrid erhöht die Selektivität des Angriffes (10:1 für 26), doch bleibt die Stereospezifität im Falle von 23 und 24 zunächst frappierend.

Eine Erklärung wäre 'steric-approach-control' bzw. 'product-development-control', wie es von W.G. DAUBEN für die Reduktion von Stereoidketonen formuliert wurde¹¹⁷⁾: Bei einem exo-Angriff auf die cis-Ketone gerät der negativ geladene Sauerstoff in den v.d.Waals-Bereich des gegenüberliegenden H-Atoms. Der sterisch ungünstigere 'endo-approach' führt hingegen zu den thermodynamisch stabileren Produkten. Qualitativ unterstützt diese Betrachtung auch die Strukturdiskussion in Kap. 3.7, denn bei inverser Faltung der Cyclobutanonringe in 26 und 27 sollten die thermodynamischen Faktoren weniger ins Spiel kommen. Bei den trans-Ketonen spielt die Faltung keine Rolle. Die Produktbildung ist bei einem exo-Angriff in keinem Fall behindert.

3.9.2 Struktur

Die Stellung der OH-Gruppe in 112 sollte mit Hilfe eines Shiftreagens¹ bestimmt werden. Der Verschiebungseffekt auf 9_n-H und 9_x-H unterscheidet sich nach Zugabe von 3 Teilen Eu(DPM)_3 um 0.1 ppm, wobei 9_n-H stärker verschoben wird.

Dieser Hinweis auf die endo-Stellung der OH-Gruppe wird durch die Differenz der chemischen Verschiebungen von 9_n-H und 9_x-H ($\Delta\delta = 0.72$ ppm) erhärtet (vgl. Keton 23: $\Delta\delta = 0.06$ ppm!), und zwar erscheint das endo-Proton bei höherem Feld.

Die gleichen ¹H-NMR-Kriterien belegen die Stereochemie in 113. Analog kann auch zwischen 114 und 115 unterschieden werden ($114:9_n\text{-H} = 1.65$ ppm, $9_x\text{-H} = 2.47$ ppm, $115:9_n\text{-H} = 2.31$ ppm, $9_x\text{-H} = 2.24$ ppm),

jedoch ist in 115 der Unterschied zwischen δ_{9_n-H} und δ_{9_x-H} nicht sonderlich signifikant, was daran liegen kann, daß C-8 in diesem Fall nach innen gerichtet ist und die OH-Gruppe zwischen 9_n-H und 9_x-H quasi auf Lücke steht. Bessere Hinweise dürften deshalb die Verschiebungsunterschiede von 3_n-H bzw. $8-H$ sein:

- 1) $8-H$ in 114 hat die gleiche Verschiebung wie in 112
- 2) $8-H$ in 115 fällt in den abschirmenden Bereich von Cyclopropanring und/oder Doppelbindung. Mit $\Delta\delta = 0.48$ ppm ist dies angezeigt.
- 3) Bei endo-ständiger OH-Gruppe sollte 3_n-H per v.d.Waals-Effekt stärker paramagnetisch verschoben sein als bei exo-ständiger OH-Gruppe. Gefunden werden $\delta = 0.05$ und $\delta = 0.46$ ppm.

Auch die Kopplungen $J_{1,9_n}$ und $J_{1,9_x}$ sind aufschlußreich. In 114 sind diese nahezu gleich groß (7.5 Hz). Anders als im Keton 26 kann der Cyclobutanring kaum noch so gefaltet sein, daß C-8 nach innen weist. Bei 115 hingegen nimmt $8n-H$ weniger Platz ein, so daß C-8 nach innen drehen kann und die Wechselwirkung zwischen 3_n-H und 9_n-H verkleinert wird. Damit aber verändert sich der Winkel H1C1C9H9 in Richtung 90° und $J_{1,9_n}$ sollte kleiner werden. Dies entspricht dem tatsächlichen Wert von 3.5 Hz.

Chemische Belege für die Richtigkeit dieser Zuordnungen werden später noch angeführt (s. Kap. 6 und 7).

Weniger eindeutig ist die Interpretation der sehr komplizierten Spektren von 116 und 117. Nimmt man - analog zu 26 → 114+115 - an, daß das Hauptprodukt der endo-Alkohol ist, so paßt dies zu den ^1H -NMR-Daten, bis auf die Tatsache, daß jetzt δ_{3n-H} größer ist als δ_{3x-H} . Laut Modellbetrachtung kommt für den endo-Alkohol eigentlich nur die in Fig. 3.2 skizzierte Konformation in Frage.

Damit gerät $3n-H$ in die Nähe von $10n-H$, was zur größeren Verschiebung führt.

Dem relativ hoch verschobenen Multiplett bei $\delta = 1.39$ ppm im Spektrum von 117 könnte wegen seiner Multiplizität (nur 2 große Kopplungen) $3n-H$, $9n-H$ oder $10n-H$ zukommen. Durch Entkoppeln von $4-H$ ändert sich nichts, so daß $3n-H$ wegfällt. Der Vergleich mit den Spektren von 24 und 27 spricht eher für $9n-H$. Die Konformation des Vierringes sollte demnach so sein, daß C-9 nach außen weist.

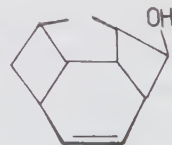


Fig. 3.2

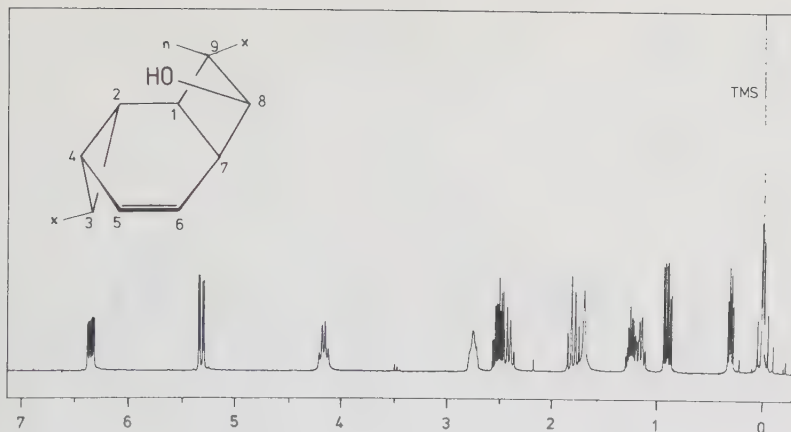


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 112

$\delta = 6.34$	ddd	5-H	$\delta = 1.80$	m	9n-H
5.31	dd	6-H	1.24	m	4-H
4.16	q	8-H	1.15	m	2-H
2.75	m	7-H	0.90	td	3x-H
2.52	m	9x-H	0.31	dt	3n-H
2.41	'q'	1-H			

$J_{1,2} < 1$; $J_{1,7} = J_{1,9n} = J_{2,3x} = J_{2,4} = J_{3x,4} = 8$; $J_{1,9x} = J_{8,9x} = 7$;
 $J_{1,8} < 1$; $J_{2,3n} = 5.5$; $J_{3n,3x} = J_{3n,4} = 4$; $J_{4,5} = 5$; $J_{5,6} = J_{9n,9x} =$
 10 ; $J_{6,7} = 3$; $J_{7,8} = 7.5$; $J_{8,9n} = 9$; $J_{7,9n} < 1$; $J_{7,9x} = 3.5$ Hz

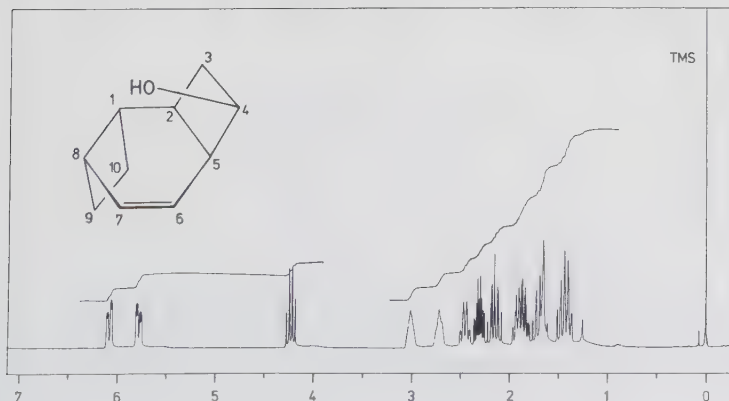


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von 113

$\delta = 6.08$	ddd	7-H	$\delta = 2.15$	m	9x-H
5.78	ddd	6-H	1.92	m	2-H
4.22	q	4-H	1.86	m	10x-H
3.01	m	5-H	1.69	p	10n-H
2.72	m	8-H	1.66		OH
2.46	'q'	1-H	1.46	m	3n-H
2.32	m	3x-H	1.41	m	9n-H

$$J_{3n,3x} = 11.0; J_{9n,9x} = J_{9x,10n} = 10.5; J_{6,7} = J_{10n,10x} = 10.0;$$

$$J_{2,5} = J_{1,8} = J_{2,3n} = J_{8,9x} = J_{1,10x} = J_{1,10n} = J_{9x,10x} = 8; J_{4,5} =$$

$$J_{4,3n} = J_{4,3x} = J_{2,3x} = 7.5; J_{5,6} = 4.0; J_{7,8} = J_{5,3x} = 3.5; J_{8,9n} =$$

$$J_{8,10x} = 2; J_{5,7} = J_{6,8} = 1.5; J_{5,3n} = J_{1,9n} = 1 \text{ Hz}$$

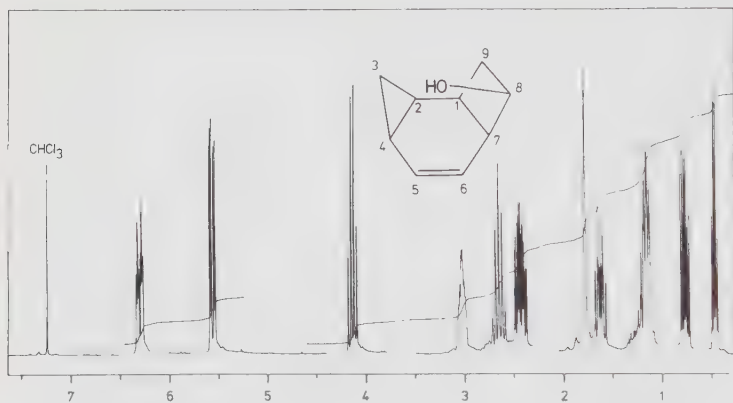


Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 114

$\delta = 6.33$	dt	5-H	$\delta = 2.47$	m	9x-H
5.58	dd	6-H	1.65	m	9n-H
4.17	q	8-H	1.18	m	2-H, 4-H
3.01	m	7-H	0.81	ddd	3x-H
2.68	p	1-H	0.46	q	3n-H

$$J_{9n,9x} = 11; J_{5,6} = 9.5; J_{2,3x} = J_{3x,4} = 8; J_{1,2} = J_{1,7} = J_{1,9n} =$$

$$J_{1,9x} = J_{7,8} = 7.5; J_{8,9x} = 7; J_{8,9n} = 6.5; J_{2,3n} = J_{3n,4} = 5;$$

$$J_{3n,3x} = 4; J_{4,5} = J_{6,7} = 3.5; J_{7,9x} = 3; J_{7,9n} = 1 \text{ Hz}$$

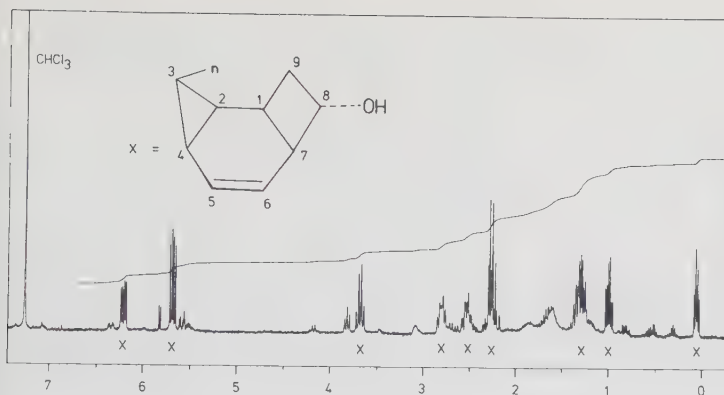


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von 115

$\delta = 6.21$	m	5-H	$\delta = 2.24$	m	9x-H
5.70	m	6-H	1.36	m	2-H
3.69	q	8-H	1.30	m	4-H
2.82	m	7-H	1.00	ddd	3x-H
2.54	m	1-H	0.05	dt	3n-H
2.31	m	9n-H			

$J_{9n,9x} = 12$; $J_{5,6} = 10.5$; $J_{1,7} = 9.5$; $J_{1,9x} = 9$; $J_{2,3x} = J_{3x,4} = 8.5$;
 $J_{2,4} = 8$; $J_{8,9n} = J_{8,9x} = 7.5$; $J_{7,8} = 7$; $J_{1,2} = 6.5$; $J_{2,3n} = 6$;
 $J_{6,7} = 5.5$; $J_{4,5} = 5$; $J_{3n,3x} = 4.5$; $J_{1,9n} = 3.5$; $J_{3n,4} = 4$; $J_{1,3x} =$
 1 Hz

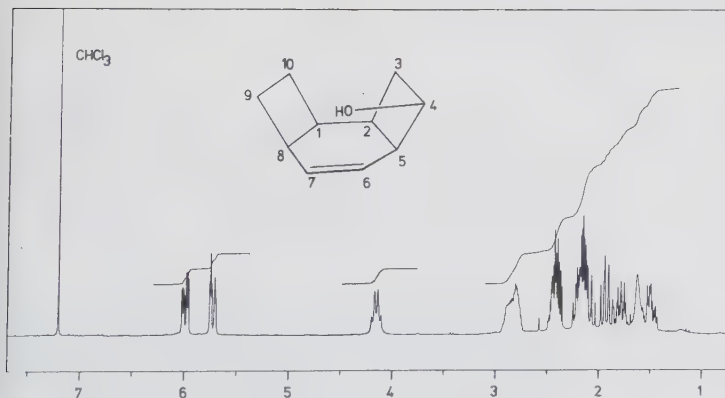


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 116

$\delta = 5.99$	ddd	7-H	$\delta = 2.07-$		
5.74	dt	6-H	2.25	m	1-,2-,9x-H
4.16	'q'	4-H	1.92	m	3x-H
2.87	m	8-H	1.81	m	9n-H
2.82	m	5-H	1.63	br s	OH
2.45	m	10n-H	1.48	m	10x-H
2.40	m	3n-H			

$J_{6,7} = J_{3n,3x} = 10.5$; $J_{10n,10x} = 9.5$; $J_{3x,4} = J_{2,3x} = 8.5$; $J_{4,5} \sim 6$;
 $J_{7,8} = J_{9n,10x} = 4$; $J_{5,6} = 3$; $J_{5,7} = J_{6,8} = 2$; $J_{3x,8} = J_{8,10x} = 1$ Hz

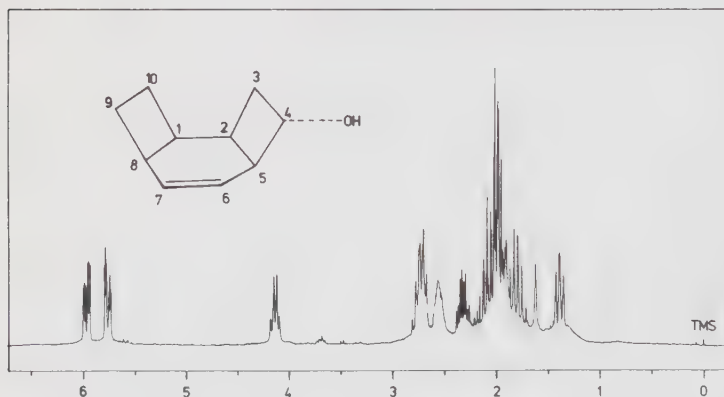


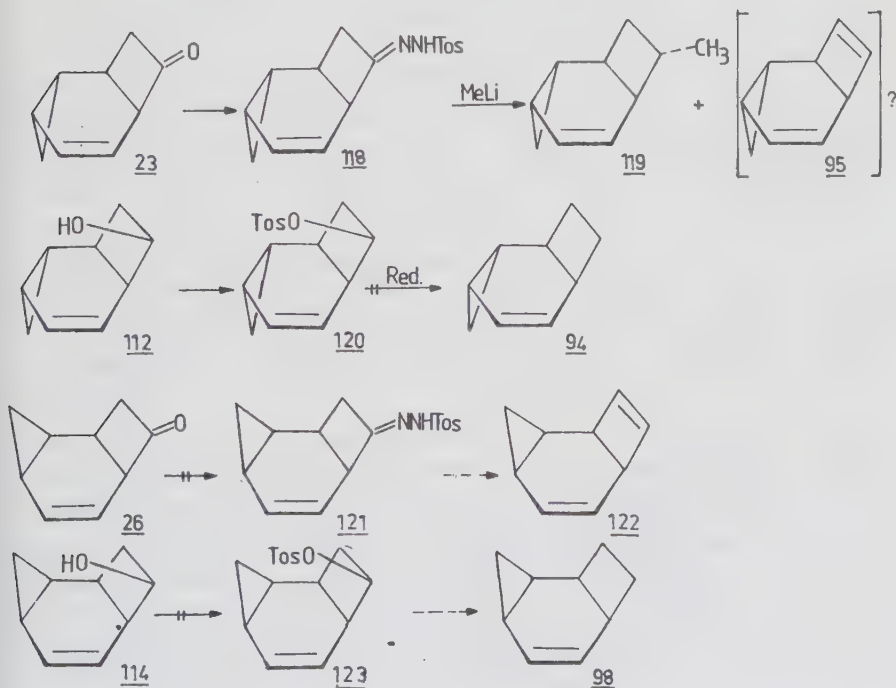
Abb. 42: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) von 117

$\delta = 5.98$	ddd	6-H ?	$\delta = 2.57$	m	1H
5.77	'dt'	7-H ?	2.34	m	2-H ? ($J=3x$ 9 und 1x 4Hz)
4.15	q	4-H	1.88-2.31	m	4H
2.66	-		1.81	'q'	9x- oder 10n-H
2.81	m	2H	1.39	m	9n-H ?

3.10 Versuche zu alternativen Synthesen von 94 und 98 sowie zur Cyclobutanon/Cyclobuten-Umwandlung von 23 und 26

Alternativ zu den Photosynthesen von 94, 95 und 98 sollte ein präparativ ergiebigerer Zugang gefunden werden. Mit 122 - dem cis-Analogen von 95 - wäre die Auswirkung des Cyclobutenringes auf die Ringöffnung zu studieren*.

Als Zwischenprodukte botensich die Tosylhydrazone von 23 und 26, sowie die Tosylate von 112 und 114 an. BAMFORD-STEVENSON-Reaktion oder basische Abspaltung von HTos sollte zu 95 bzw. 122, Reduktion der Tosylate unter S_N2 -Bedingungen zu 94 und 98 führen.



118 und 120 wurden nach Standardmethoden hergestellt, wenn auch mit nur wenig befriedigenden Ausbeuten (118:65%, 120:57%). Hingegen erhielt man mit 26 und Tosylhydrazin sowie mit 114 und Tosylchlorid/

* Oxa- und Aza-Analoga wurden von M. MAAS synthetisiert¹¹⁸⁾.

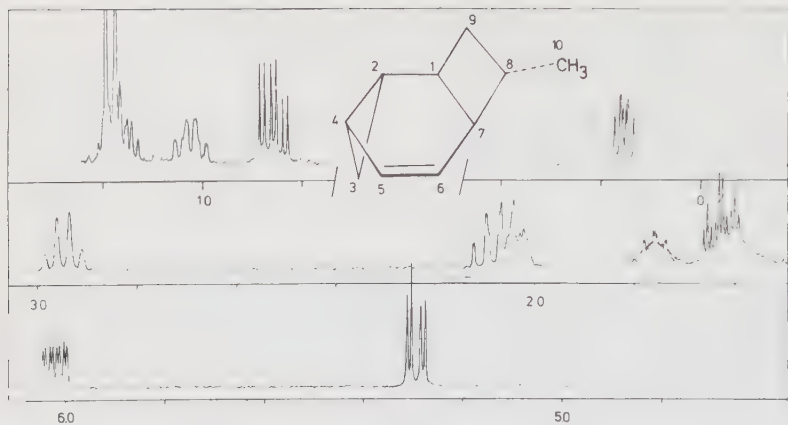


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 119

δ = 6.02 (ddd, 5-H), 5.29 (dd, 6-H), 2.94 ('q', 1-H, 2.08 ('q', 9n-H), 2.03 (td, 7-H), 1.76 (m, 8-H), 1.62 (m, 9x-H), 1.18 (d, 10-H), 1.16 (m, 4-H), 1.02 (m, 2-H), 0.85 (dt, 3x-H), 0.16 (td, 3n-H)

$J_{5,6} = 10.0$; $J_{9n,9x} = 11.0$; $J_{1,7} = J_{1,9n} = J_{1,9x} = J_{9n,9x} = J_{8,9n} = 9.0$; $J_{4,3x} = J_{2,3x} = 8.0$; $J_{8,10} = 7.0$; $J_{4,5} = J_{2,3n} = 5.0$; $J_{3n,4} = 4.0$; $J_{3n,3x} = 3.5$; $J_{1,2} = 1.0$; $J_{6,7} = J_{7,8} = 3.0$; $J_{5,7} = 2.0$; $J_{8,9x} = J_{7,9x} = 3.0$ Hz

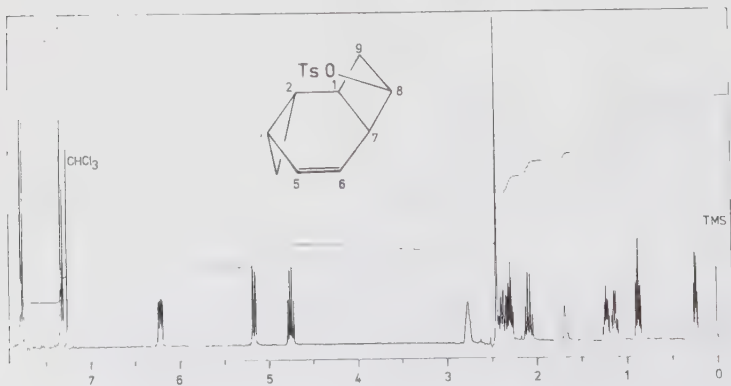


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 120

$\delta = 6.22$	ddd	5-H	$\delta = 2.30$	m	9x-H
5.17	dd	6-H	2.08	'q'	9n-H
4.76	q	8-H	1.24	m	4-H
2.77	m	7-H	1.14	m	2-H
2.44	s	CH ₃	0.87	dt	3x-H
2.38	q	1-H	0.23	td	3n-H

$J_{5,6} = 10$; $J_{1,7} = J_{1,9n} = J_{1,9x} = J_{8,9n} = J_{9n,9x} = 9$; $J_{7,8} = 8.5$;
 $J_{2,4} = J_{3x,4} = J_{2,3x} = 8.0$; $J_{8,9x} = 7$; $J_{4,5} = 5.5$; $J_{3n,4} = 4.5$;
 $J_{3n,3x} = 4.0$; $J_{6,7} = J_{7,9x} = 3.0$; $J_{5,7} = 2.0$; $J_{1,2} = 1.5$ Hz

Pyridin lediglich ölige, braune und teilweise unlösliche Niederschläge, aus denen sich keine Produkte kristallisieren ließen. Die NMR-Spektren der Rohprodukte waren in weiten Bereichen völlig unstrukturiert.

Systematische Optimierungsversuche mußten allerdings unterbleiben, da die Edukte für die Synthese der Tris-homobenzole gebraucht wurden.

Die Zersetzung von 118 mit Methyllithium bei Raumtemperatur - ein auch für Cyclobutanone bewährtes Verfahren¹¹⁹⁾ - ergibt 30% eines aus 2 Komponenten A und B (5:4) bestehenden Kohlenwasserstoffgemisches. Bei der präparativen gaschromatographischen Trennung konnte lediglich Komponente B in geringer Menge aufgefangen werden. Laut ¹H-NMR-Analyse handelt es sich dabei um 119. Die Methylierung ist besonders bei der BAMFORD-STEVENSON-Reaktion von Cyclobutanonen eine übliche Nebenreaktion¹¹⁹⁾.

Aus 120 wird mit DBN (THF) nach 24 h Erhitzen (60°C) kein Kohlenwasserstoff erhalten. Auch unter sonst erfolgreichen Bedingungen der Tosylat-Reduktion (NaCNBH₃¹²⁰⁾ in HMPT bei 70°C) ist 120 resistent.

Die ¹H-NMR-Analysen für 120 und 119 sind eindeutig. Man beachte, daß die Kopplungen $J_{7,8}$ und $J_{8,9x}$ in 120 um 5.5 bzw. 4.0 Hz größer sind als im 'exo-Produkt' 119.

Das Tosylhydrazon 121 ist laut ¹H-NMR-Spektrum ein cis-trans-Gemisch (ca. 3:1).

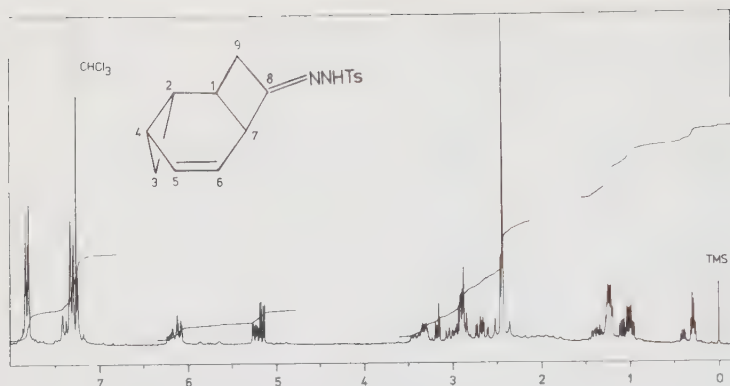


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 118

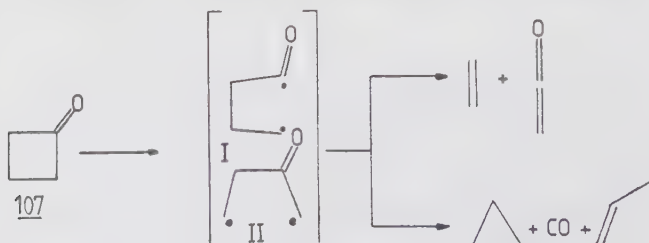
$\delta = 0.29$ (0.40)	3n-H	$\delta = 5.24$	6-H
0.85-1.11	3x-H	6.10	5-H
1.15-1.45	2,4-H	6.20	5-H
2.42	CH_3	7.31	Phenyl-H
2.59-3.49	1,7,9-H	7.83	Phenyl-H
5.14	6-H		

4. Thermisches Verhalten der Bis-[2.X]- σ -homobenzole

4.1 Einführung

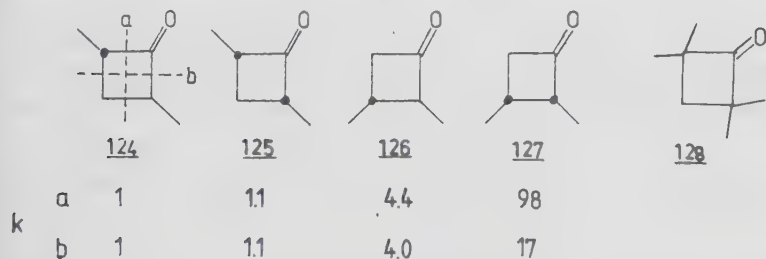
Da es sich bei den folgenden Thermolysen zumeist um Cyclobutanonsysteme handelt, soll ein kurzer Exkurs in das thermische Verhalten dieser Substanzklasse einführen:

Cyclobutanon zerfällt in der Gasphase bei 380°C in Keten und Äthylen¹²²⁾. Daneben entstehen 0.5% Cyclopropan und Propen¹²³⁾.

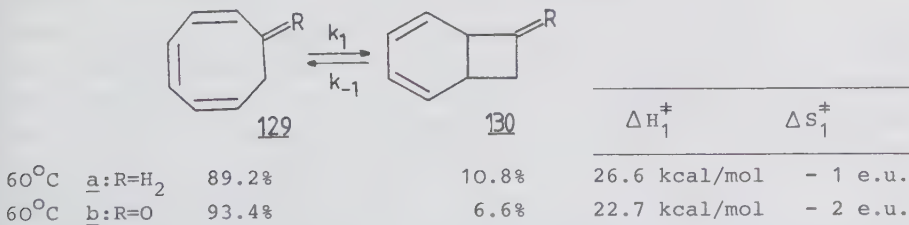


Die Mechanismen dieser Reaktion sind umstritten¹²⁴⁾. MCGEE und SCHLEIFER favorisieren konzertierte Abläufe, nachdem sie die Bildungsenthalpien der Diradikale I und II ca. 10 kcal/mol höher schätzen als der Aktivierungsenthalpie für den Zerfall von 107 entspricht. BLADES und SANDHU halten einen solchen Schluß zumindest für die Cyclopropanbildung für fraglich. Auf Grund rein thermochemischer Abschätzungen favorisieren BENSON und O'NEAL einen Diradikalmechanismus¹²⁵⁾. Den Abschätzungen liegt allerdings eine Spannungsenthalpie des Cyclobutanons von 28 kcal/mol zugrunde. Dieser Wert war nach den verbrennungskalorimetrischen Untersuchungen von WOLF¹²⁶⁾ auf 22.3 kcal/mol korrigiert worden^{127a)}.

Für den Zerfall der Verbindungen 124—127 dürfte ein frei rotierendes, d.h. langlebiges Diradikal ausgeschlossen sein, da sich die Produkte unter Stereoretention bilden. Die Unterschiede in den relativen Zerfallsgeschwindigkeiten k können nur teilweise mit den sterischen Verhältnissen in den Übergangszuständen erklärt werden. Schließlich wurden sowohl Spaltung als auch Decarbonylierung von 128 in der Gasphase als konzentriert eingeschätzt¹²⁸⁾.



Thermolysen anellierter Cyclobutanone sind bisher nur selten durchgeführt worden. Nach HUISGEN et al.¹²⁹⁾ ist das Gleichgewicht 129 $\rightleftharpoons$ 130 stärker zugunsten von 129b als 129a verschoben.



BROOKHART et al.¹³⁰⁾ konnten $\Delta G_{O^+C}^*$ der Reaktion $\underline{130b} \rightarrow \underline{129b}$ zu 20.0 kcal/mol bestimmen (womit sich $\Delta \Delta G_{O^+C}^* \underline{130a} \rightarrow \underline{129a}/\underline{130b} \rightarrow \underline{129b}$ zu ca. 5.5 kcal/mol ergibt) und vermuten eine zehnmal größere Gleichgewichtskonstante als HUISGEN et al.

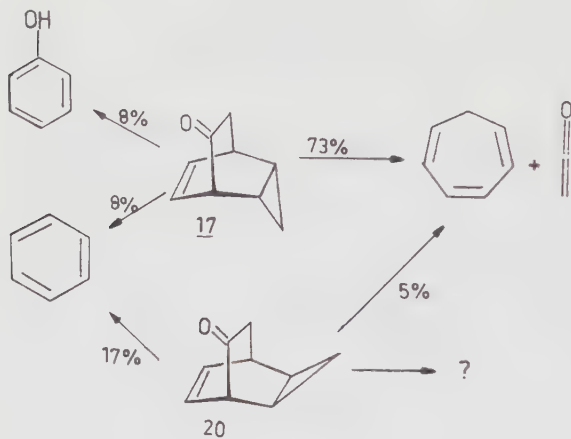
Tab. 4.1 zeigt zum einen den Einfluß von Vinylsubstituenten auf die Thermolyse und zum anderen den Unterschied zwischen Cyclobutanonen und Cyclobutanen:

In den 'Vinylcyclobutanen' wird E_a um den Betrag der Allylstabilisierung vermindert (ca. 12 kcal/mol). Weiterhin ist von Interesse, daß bei der Thermolyse von 135 im Gegensatz zu 133 keine Ketenabsplaltung beobachtet wurde. (Auch das unsubstituierte Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on kann höchstens eine untergeordnete [2+2]-Cycloreversion eingehen¹³¹⁾). Dieser Unterschied wurde auf völlig verschiedene Mechanismen zurückgeführt: diradikalisch für 135^{127a)}; quasi zwitterionisch und

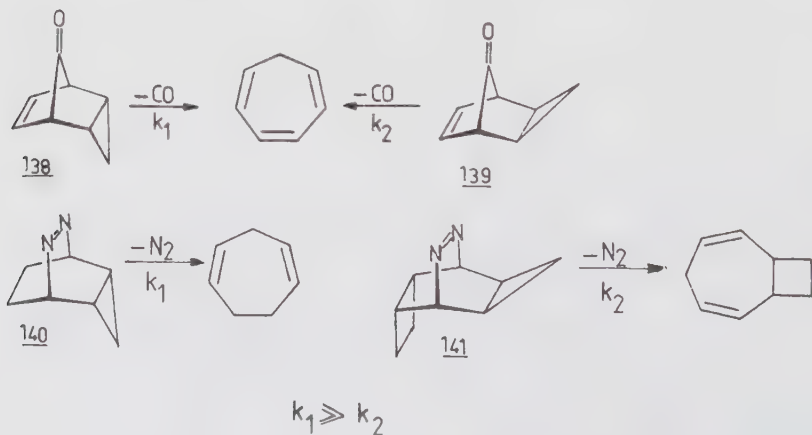
		E_a	lgA	Lit
	$\longrightarrow$ 	51.9	14.55	123b
<u>107</u>				
	$\longrightarrow$ 	62.5	15.6	133
<u>131</u>				
	$\longrightarrow$ 	48.55	14.21	134
<u>132</u>				
	$\longrightarrow$ 	60.7	14.8	135
<u>133</u>				
	$\longrightarrow$ 	37.5	13.2	136
<u>134</u>				
	$\longrightarrow$ Produkte	49.0	14.3	135
<u>135</u>				
	$\longrightarrow$ $2 \parallel$	43.9	14.5	127
<u>136</u>				

Tab. 4.1, Werte in kcal/mol

Es darf nun vorweggenommen werden, daß die Thermolysen von 23 - 27 unterhalb der Stabilitätsgrenzen von 17 - 21 durchgeführt wurden.



... Ein ähnlicher Einfluß des Cyclobutanringes kommt in unseren Systemen nicht vor. 18 und 21 verhalten sich bei thermischer Belastung gleich, obwohl man gemäß den Untersuchungen von DIAZ¹³⁸⁾ auch eine Cyclobutanbeteiligung erwarten könnte.

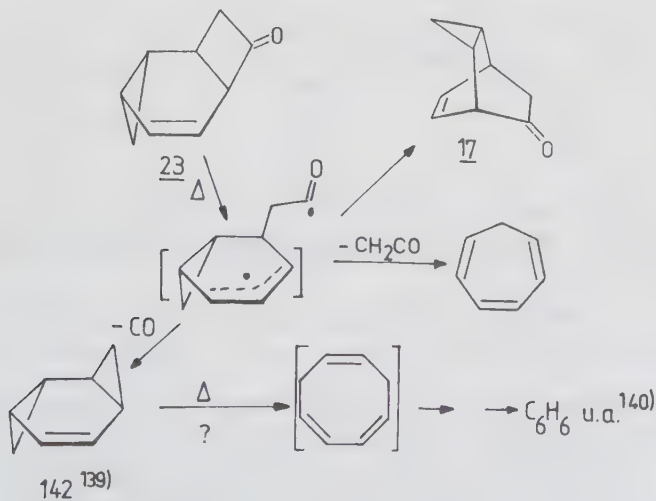


4.2 Thermolysen der Bis-[2.1]- σ -homobenzol-ketone

Das in Lösung (CCl_4) ab 220°C polymerisierende 23 ist in der Gasphase unter den Standardbedingungen (0.75 mmol, $p = 0.1$ Torr, Thermolyse-dauer: ca. 15 min, Kontaktzeiten: 1-5 sec) bis 350°C stabil. Bei 390°C (66% Umsatz) und 450°C (100% Umsatz) werden folgende Produkt-verhältnisse (bezogen auf Umsatz) erhalten.

	<u>17</u>	Trop.	<u>142</u>	Benzol
390°C	41%	26%	30%	3%
450°C	30%	30%	25%	3%

Die Entstehungsweise des Benzols konnte hier zwar nicht geklärt werden, sie ist aber mit der Aussage von ENGELHARD¹³⁹⁾ im Einklang, daß 142 oberhalb 300°C in die Thermolyseprodukte des Cyclooctatriens¹⁴⁰⁾ überführt wird.



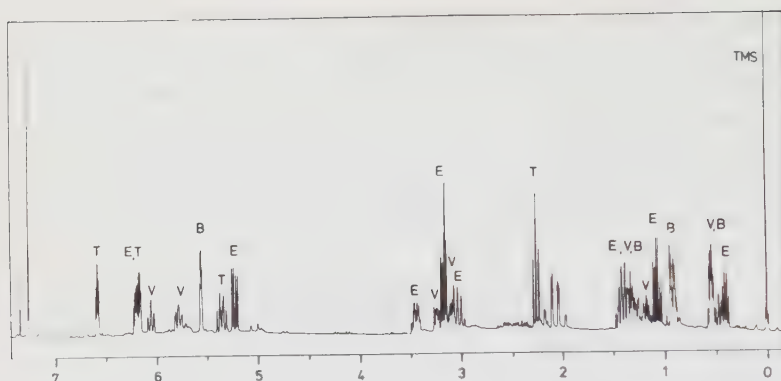


Abb. 46: ^1H -NMR-Spektrum des Thermolysates (390°C) von 23

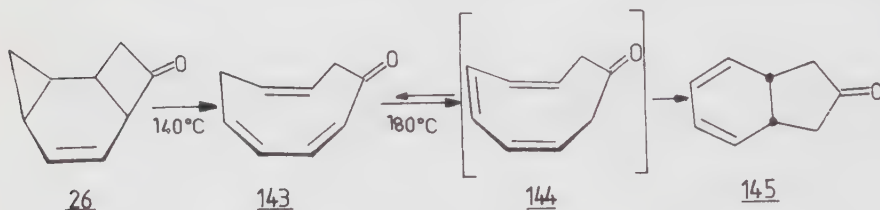
T = Tropiliden

B = Bishomobenzol 142

E = 23

V = 17

26 ist bei 140°C nach 90 min quantitativ (^1H -NMR) zu 143 isomerisiert.



Aus den bei 5 Temperaturen (118.0°C , 123.0°C , 130.0°C , 140.0°C und 150.0°C) ermittelten Halbwertszeiten errechnen sich folgende Aktivierungsparameter:

Arrhenius: $E_a = 27.82 \pm 0.35 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 11.71 \pm 0.19$

Eyring: $\Delta H^\ddagger = 27.14 \pm 0.36 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -7.53 \pm 0.89 \text{ e.u.}^*$

143 ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft leicht gelblich verfärbt. Als α,β -konjugiertes Keton hat es eine CO-Schwingung bei 1665 cm^{-1} und UV-Maxima von 273 nm ($\epsilon = 5900$) und 340 nm ($\epsilon = 270$) in CH_3CN . (Zum Vergleich seien die UV-Daten des Cycloocta-2,4-dienons angegeben: $\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 278 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5850$), $\lambda_{\text{max}}(\text{Cyclohexan})$

* $1 \text{ e.u.} = 1 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.186 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

= 268 nm (ϵ = 5800) und 346 nm (ϵ = 51)¹⁴¹). Bezüglich des relativ intensiven n, π^* -Überganges verweisen wir auf COOKSON und WARIYAR¹⁴², nach denen in β, γ -ungesättigten Ketonen hohe ϵ -Werte zu erwarten sind, wenn die p-Orbitale von CO- und CC-Doppelbindung aufeinander gerichtet sind.

Daß 143 konformativ beweglich ist, geht aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor. Die Methylenprotonen 6,6' bzw. 9,9' werden durch schnelle Ringinversion chemisch und magnetisch äquivalent, so daß die Kopplungen $J_{6,6'}$ und $J_{9,9'}$ nicht sichtbar sind. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen wurden noch nicht durchgeführt. Durch Entkopplungsexperimente kann eine zweifelsfreie Zuordnung aller Signale getroffen werden.

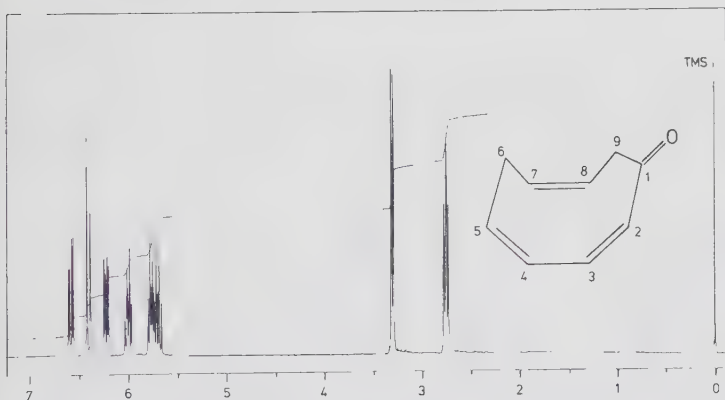


Abb. 47: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 143

δ = 6.59	ddd	3-H	δ = 5.78	m	7-H
6.40	dt	2-H	5.71	m	5-H
6.23	m	4-H	3.31	d	9-H
6.01	m	8-H	2.75	br t	6-H

$$J_{2,3} = 12.5; J_{4,5} = 11; J_{7,8} = 10; J_{5,6} = 9; J_{8,9} = 7; J_{6,7} = 6.5;$$

$$J_{3,4} = 4.5; J_{7,9} = 1.5; J_{2,4} = J_{3,5} = J_{6,8} = 1; J_{2,5} \sim 1 ? \text{ Hz}$$

Oberhalb 170°C geht 143 eine [1,5]-H-Verschiebung zum nicht beständigen 144 ein, welches zu 145 cyclisiert. Letzteres polymerisiert

sehr rasch und kann nur in Lösung gehalten werden. Abb. 48 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum, das nach 2 h Erhitzen (143 ist dann nicht mehr nachweisbar) von 26 bei 200°C im abgeschmolzenen NMR-Rohr und schnellem Filtrieren der schwarzen, polymerhaltigen Lösung unter Stickstoff über eine sehr kurze Kieselgelsäule registriert wurde. Anzahl und Art der Nebenprodukte sind nicht bekannt. Offen ist auch, ob 145 als cis- oder trans-Isomeres vorliegt. Wir plädieren für ersteres, nachdem Cyclonona-1,3,6-trien (mit übrigens vergleichbarer Geschwindigkeit) zum cis-Dihydroindan isomerisiert¹⁴³⁾. Das IR-Spektrum der Lösung von 145 zeigt - typisch für Fünfringketone - die CO-Valenzschwingung bei 1745 cm^{-1} .

Gasphasenthermolysen von 26 liefern bei 250°C einheitlich 143, zwischen 250°C und 350°C Gemische von 143 und 145 und oberhalb 350°C hauptsächlich 145 neben weiteren, nicht identifizierten Produkten.

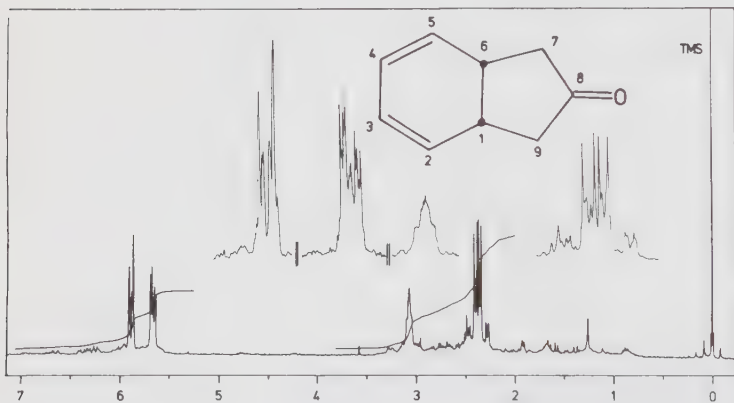
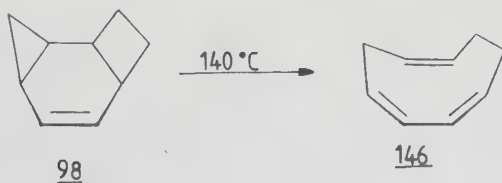


Abb. 48: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 145⁺)

$\delta = 5.90$	AA' von AA'BB'XX'	3-,4-H	$J_{1,9n} = 6;$
5.65	BB' von AA'BB'XX'	2-,5-H	$J_{1,9x} = 8.5;$
3.07	m	1-,6-H	
2.44	AA' von AA'BB'MM'	7x-,9x-H	
2.31	BB' von AA'BB'MM'	7n-,9n-H	$J_{A,B} \sim 18.5\text{ Hz}$

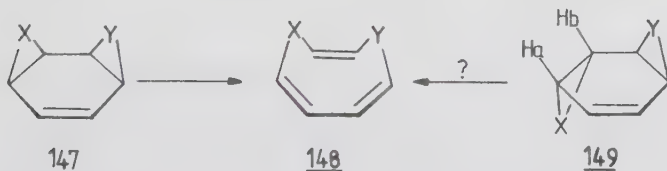
+) Die cis-Konfiguration ist nicht bewiesen.

Die Halbwertszeit der Reaktion $98 \rightarrow 146$ beträgt 40 min bei 140°C ($\Delta G_{140^\circ\text{C}}^\ddagger = 31.1 \text{ kcal/mol}$). Damit wird die erwähnte größere kinetische Stabilität der annellierten Cyclobutane sichtbar, allerdings ist der Unterschied zu 26 ($\Delta G_{140^\circ\text{C}}^\ddagger = 30.3 \text{ kcal/mol}$) weniger ausgeprägt als z.B. für $129 \rightleftharpoons 130$ (s.S. 87).



Diskussion

Die Ergebnisse der Thermolysen von 23 und 26 sind qualitativ konsistent mit den an cis- und trans-Bis-[1.1]- σ -homobenzolen gemachten Erfahrungen.



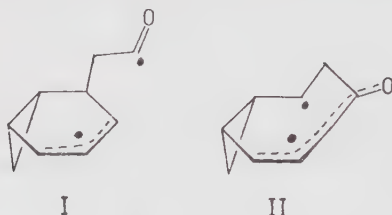
Die cis-Verbindungen (X,Y=C,O,N) gehen glatt die $[2s+2s+2s]$ -Cycloreversion (Retro-Diels-Alder-Reaktion) zu 148 ein¹⁴⁴⁾. Bei den trans-Isomeren 149 ist ein solcher Prozeß mit dem Einwärtsdrehen von Ha und Hb verbunden, was sterisch im 8-Ring kaum möglich ist. Als synchrone Alternative käme der aus stereoelektronischen Gründen weniger günstige $[2s + 2a + 2a]$ -Prozeß in Frage. Dementsprechend sind die cis-Verbindungen je nach Natur von X und Y mehr oder weniger labil, die trans-Verbindungen jedoch sehr beständig.

Selbst im 9-gliedrigen Übergangszustand von 23 ist der $[2s+2s+2s]$ -Prozeß sterisch noch immer sehr ungünstig. Daher wird allein die Bindung C7 - C8 gebrochen.

Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die weiteren Untersuchungen von

exemplarischem Interesse, da im Gegensatz z.B. zu 135 (s. Einführung) nicht die interne Allyl-C-C-Bindung, sondern die externe Acyl-Bindung bevorzugt gelöst wird.

Dieser Befund ist nicht selbstverständlich. Im Diradikal II ist nämlich sowohl Allyl- als auch Acylstabilisierung, in I lediglich Allylstabilisierung wirksam. Eventuelle Cyclopropylmethylradikalstabilisierung erwarten wir für beide Fälle in gleicher, geringer Größenordnung (s. Kap. 2.1). Allerdings ist für ein delokalisiertes II eine erhebliche Umordnung vonnöten, was möglicherweise Energie kostet. Hierin könnte auch - zusammen mit der Differenz der Spannungsenthalpien von Cyclopenten und Cyclohexen ($\Delta H_{sp} = 4.3 \text{ kcal/mol}^{145}$) - der Unterschied in den Reaktionsweisen von 135 und 23 begründet sein.



Thermochemisch läßt sich das Ergebnis qualitativ folgendermaßen verstehen: (i) für Cyclobutanon beträgt E_A der Spaltung 52 kcal/mol (s. Tab. 4.1); (ii) aus der für 20 notwendigen Thermolysetemperatur (390°C - 450°C) läßt sich ganz grob eine experimentelle Aktivierungsenthalpie von $40 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ extrapolieren (s. S.101). Die Differenz ($12 \pm 3 \text{ kcal/mol}$) sollte zum größten Teil aus Allylstabilisierung resultieren.

Die Alternative, die mit dem Bruch der Cyclopropanbindung beginnt, ist weniger wahrscheinlich, da man diesen Schritt als Beginn einer Vinylcyclopropanumlagerung auffassen kann, welche eine Aktivierungsenthalpie von 51 kcal/mol benötigt¹⁴⁶).

Die Reaktion 26 $\longrightarrow$ 143 als Radikalprozeß sollte ähnliche Aktivierungsparameter haben, außer daß zusätzlich mit höherer Grundzustandsenthalpie in 26 zu rechnen ist, die im wesentlichen auf nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen 3n-H und 9n-H, sowie auf Torsionsspannung zwischen 1-H und 2-H beruht.

Mit der in Kap. 3.7. angenommenen Grundzustandskonformation bestimmt man am Modell den Abstand 3n-H - 9n-H zu 1.93 Å. (Der gleiche Abstand ergibt sich für 98 in der günstigsten Konformation.) Im ungünstigsten Fall reduziert er sich auf nicht akzeptable 1.54 Å. Für einen mittleren Wert (1.74 Å) berechnet man mit dem Ansatz von HENDRIKSON¹⁴⁷⁾ die 3n-H - 9n-H-Wechselwirkungsenergie zu 2.94 kcal/mol (Gl. 4.1).

$$E_{H-H} = 10^4 \cdot e^{-4.6r} - \frac{49.2}{r^6} \quad r \text{ in } \text{\AA} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Mit der Beziehung von HILL¹⁴⁸⁾ erhält man lediglich 1.18 kcal/mol, was hier nur andeuten soll, daß Ergebnisse theoretischer Ansätze in weiten Grenzen differieren¹⁴⁷⁾. Die Torsionsspannung E_t läßt sich nach Gl.4.2 ermitteln¹⁴⁷⁾.

$$E_t = 1.4 (1 + \cos 3\omega); \quad \omega = \angle H_1C_1C_2H_2 \quad \text{Gl. 4.2}$$

Für $\omega = 0-15^\circ$ erhöht sich die zusätzliche Spannung in 26 demnach um weitere 2.4 - 2.8 kcal/mol. Insgesamt werden also ca. 5.5 kcal/mol Spannungsdifferenz zwischen 26 und 23 abgeschätzt. Ausgehend von 23 beträgt der Schätzwert für Ketaneliminierung in 26 somit mindestens 34.5 ± 3 kcal/mol. Bei 'pessimistischer' Einschätzung resultiert demnach für die Cycloreversion ein Energiegewinn von $31.5 - 28 = 3.5$ kcal/mol durch Delokalisierung. Eine obere Grenze wird bei 10 kcal/mol zu suchen sein.

Diese Werte sind hochspekulativ, bis die Aktivierungsdaten von 23 vermessen werden können. Aber selbst dann wird die bishomobenzoide Delokalisierungsenergie nicht präzise definierbar sein, da die Spannungszustände im Übergangszustand unsicher bleiben.

Aufschlußreich bezüglich des unterschiedlichen Einflusses von Cyclopropan- bzw. Cyclobutanring wird der Vergleich mit dem cis-Bis-[1.1]- σ -homobenzol sein (s. Kap. 6.4).

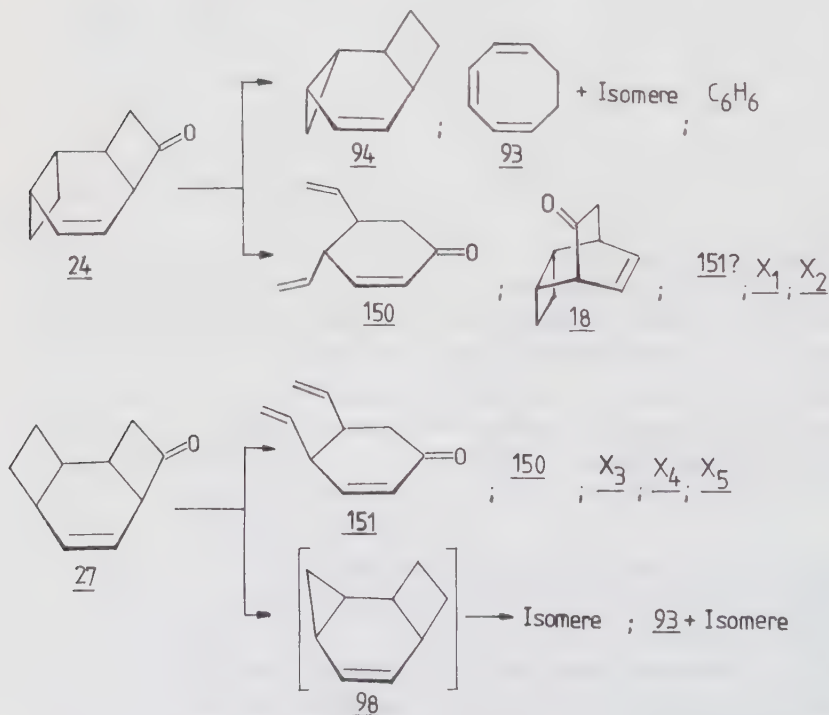
4.3 Thermolysen der Bis-[2.2]- σ -homobenzolketone

4.3.1 Thermolysen von 24 und 27

Unter der (willkürlichen) Annahme, daß sich der Ersatz von Dreiringen durch Vierringe additiv auf die Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung auswirkt, extrapoliert man für die konzertierte Öffnung der Bis-[2.2]-cis- σ -homobenzole $\Delta H^\ddagger = 38$ kcal/mol ($\Delta H^\ddagger$ für cis-Bis-[1.1]-

- σ -homobenzol wird auf 17-20 kcal/mol abgeschätzt^{144,149)}, (vgl. Kap. 6.3). Die Kinetik der Reaktion sollte demnach in Lösung zwischen 150°C und 200°C verfolgt werden können. Tatsächlich aber sind 24 und 27 in Lösung (C_2Cl_4) bis 200°C stabil. Erst ab 220°C setzt langsamer Zerfall in Benzol und Äthylen ein, begleitet von Polymerisation.

Für die Isomerisierungen von 24 und 27 in der Gasphase werden dann auch Temperaturen von mindestens 400°C benötigt. Die Zusammensetzungen der Thermolysate sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Hauptprodukte sind mit jeweils ca. 50% (bezogen auf den Umsatz) die Divinylcyclohexenone 150 bzw. 151, daneben entstehen Produkte der Keten- und CO-Eliminierung, sowie im Falle von 24 das 1,3-Acylverschiebungsprodukt 18. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Produktverhältnisse machte eine Optimierung bezüglich der neuen Isomeren 150 und 151 unmöglich. Dies gilt besonders für 24. Bei 27 wird die Neigung zur verstärkten Abspaltung von Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur deutlich.



	<u>27</u>				<u>24</u>	
	400°C	420°C	450°C	500°C	420°C	450°C
KW ⁺)	23.5%	19.1%	38.0%	60.9%	23%	32%
<u>150</u>	-	1.3%	7.4%	5.6%	30.4%	53%
<u>151</u>	23.1%	23.7%	37.2%	13.5%	1.8%?	-
<u>27</u>	53.0%	49.9%	12.5%	14.4%	-	-
<u>24</u>	-	-	-	-	24.8%	-
<u>18</u>	-	-	-	-	14.8%	11%
Rest ⁺)	-	6.0%	4.9%	5.6%	5.2%	4.0%

Tab. 4.2

+) KW = Kohlenwasserstoffe; Rest: in keinem Fall identifiziert

In einem Kontrollversuch hat sich 151 bei 500°C nicht in Kohlenwasserstoffe zersetzt; ebenso tritt eine Isomerisierung zu 150 unter diesen Bedingungen nicht auf, vielmehr konstatiert man in gewissem Umfang Aromatisierung. (Eine detaillierte Analyse war wegen der geringen Mengen nicht möglich. Es handelt sich um ein kompliziertes Mehrkomponentengemisch.)

Um genaueren Einblick in die Zahl der isomeren Produkte zu bekommen, haben wir GC-MS-Analysen von Thermolysaten durchgeführt, die bei 420°C erhalten wurden. Abb. 49 und 50 geben die entsprechenden Ionenschromatogramme mit den Zuordnungen wieder.

151 war auf einer gepackten Carbowaxsäule, nicht aber auf der Glaskapillarsäule (GC-MS) stabil. Das dem breiten, unstrukturierten Peak (Nr. 8) zugeordnete Massenspektrum ($m/e = 105$ (95%) und 91 (100%)) zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit demjenigen von 151, welches konventionell registriert wurde. Die erwähnten Massen finden sich mit gleicher Intensität im GC-MS-Spektrum einer Komponenten des Thermolysates (500°C) von 151, so daß wir dessen Isomerisierung auf der Säule annehmen müssen.

24 liefert laut Analyse neben 18 und 150 drei weitere Isomere zu je ca. 2%. Bei dem einen könnte es sich dabei um 151 handeln, da die gaschromatographischen Retentionszeiten identisch sind (s. exp. Teil); die GC-MS-Analyse gibt hierüber keinen Aufschluß. Die anderen (X_1, X_2) sind nicht identisch mit einem der aus 27 erhaltenen Isomeren. Dort

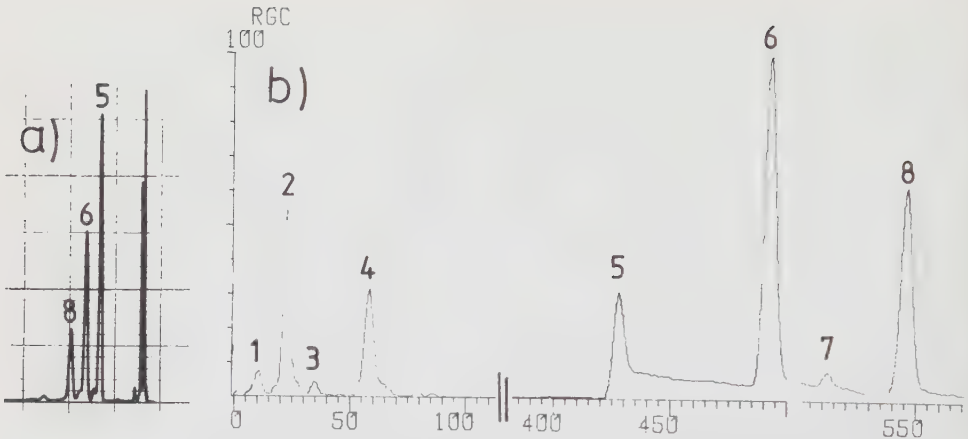


Abb. 49: a) Gas- b) Ionenstromchromatogramm des Thermolysates von 24

1) Benzol, 2) Gemisch ($M^+=106,120$), 3) Isomer von Cyclooctatrien, 4) Decarbonylierungsprodukt 94 ($M^+=120$), 5) 150, 6) 24, 7) Isomer von 24, 8) 18

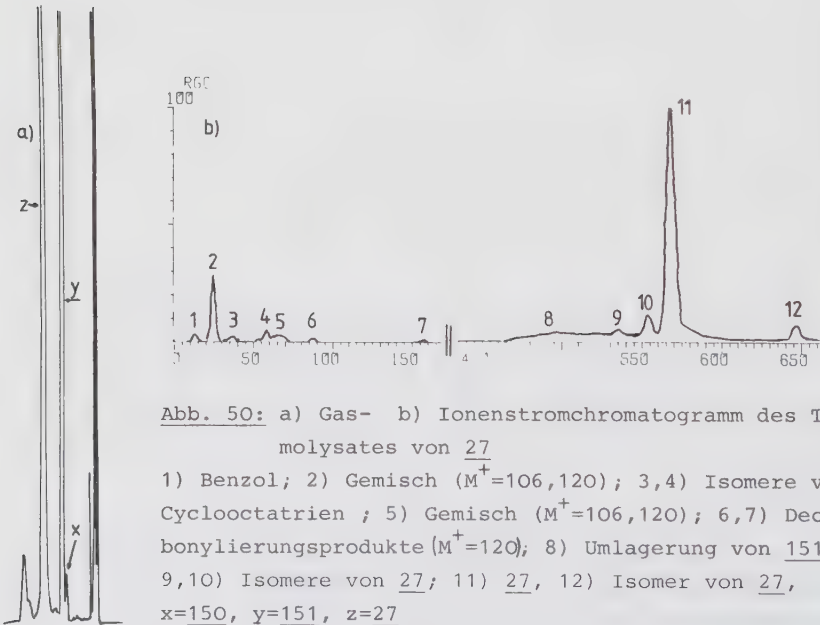


Abb. 50: a) Gas- b) Ionenstromchromatogramm des Thermolysates von 27

1) Benzol; 2) Gemisch ($M^+=106,120$); 3,4) Isomere von Cyclooctatrien; 5) Gemisch ($M^+=106,120$); 6,7) Decarbonylierungsprodukte ($M^+=120$); 8) Umlagerung von 151; 9,10) Isomere von 27; 11) 27, 12) Isomer von 27, x=150, y=151, z=27

lassen sich neben 151 und 150 drei weitere Komponenten $X_3 - X_5$ nachweisen (M^+ jeweils 148, Gesamtanteil ca. 6%), die aber nicht identifiziert werden können.

150 und 151 können aus den Gemischen jeweils dünnschichtchromatographisch angereichert und gaschromatographisch rein erhalten werden; 151 läßt sich schichtchromatographisch in ca. 95proz. Reinheit gewinnen. Beide Produkte sind farblose und weniger intensiv als 24 und 27 riechende Öle.

Bemerkenswert ist neben dem - bezogen auf den Umsatz - geringeren Anteil an KW bei der Thermolyse von 24 auch deren verschiedene Zusammensetzung: neben Benzol zwei Isomere des Cyclooctatriens und zwei des Cyclonatriens. Eines der letzteren ist 94, das direkte Decarbonylierungsprodukt von 24. 27 bildet ebenfalls Benzol (2%) und neben den Isomerisierungsprodukten des Cyclooctatriens (ROTH und PELTZER¹⁰⁰) beschreiben 3 Isomere) weitere vier mit $M^+ = 120$; darunter ist jedoch 98 nicht nachweisbar. Somit bestätigt sich auch hier die hohe Stabilität der trans-Bishomobenzole gegenüber ihren cis-Isomeren! Da 98 zunächst zu Cyclonona-1,3,6-trien isomerisiert (s.S. 95), dürften die Komponenten 2,5,6 und 7 (Abb. 50) Folgeprodukte des letzteren sein.

Die für die Isomerisierungen aufgebrauchten Aktivierungsenergien müssen wir grob abschätzen; da Gasphasenkinetiken nicht durchgeführt werden konnten:

Für $26 \rightarrow 143$ berechnet man $\Delta G_{200^\circ C}^+ = 31.4 \text{ kcal/mol}$, für $143 \rightarrow 145$ $\Delta G_{200^\circ C}^+ = 35.5 \text{ kcal/mol}$. In der Gasphase sind diese Umlagerungen unter unseren Bedingungen bei $250^\circ C$ bzw. $350^\circ C$ vollständig. Man sollte also in allererster Näherung erwarten, daß $\Delta G_{200^\circ C}^+$ für $24 \rightarrow 150$ bzw. $27 \rightarrow 151$ zwischen 38 und 43 kcal/mol liegt.

Strukturen von 150 und 151

Cyclohex-2-en-1-on ist ein Halbsessel, in dem nur C-5 aus der Ringebene herausragt¹⁵⁰). Dementsprechend beträgt die Kopplungskonstante vicinaler, 'trans-diaxialer' Protonen in 4,5- bzw. 5,6-trans-disubstituierten Cyclohex-2-en-1-onen ca. 8 - 10 Hz¹⁵¹). $J_{3,4}$ wird mit 3 Hz angegeben^{151a}). Über 4,5-cis-disubstituierte Cyclohexenone gibt die Literatur keine Auskunft.

Nach Modellbetrachtungen beträgt der Diederwinkel H4C4C5H5 in 151 bei trans-diaxialer Einstellung von 5-H und 6-H ($J_{5,6} = 10.5 \text{ Hz}$) ca.

45° , was gut zu der Kopplungskonstanten $J_{4,5} = 5.5 \text{ Hz}$ paßt, wie auch zu $J_{3,4} = 5.5 \text{ Hz}$ bei einem Diederwinkel H3C3C4H4 von ca. 45° . Auf Grund dieser Daten wird für 151 die in Fig. 4.1 skizzierte Vorzugskonformation postuliert; in dieser Konformation weichen die Substituenten einander maximal aus.

Gilt letzteres auch für die trans-Verbindung 150, d.h., ordnet man hier die Substituenten trans-diaxial an, so sind Diederwinkel und Kopplungskonstanten widersprüchlich. Eine quasi äquatorial-äquatoriale Einstellung der Vinylgruppen wird wahrscheinlicher. Dabei ist $J_{4,5} = 7.5 \text{ Hz}$ für trans-diaxiale Wasserstoffe etwas zu klein (üblich sind $8-13 \text{ Hz}$ ¹⁵²), dennoch sollte wegen $J_{5,6} = 11.5 \text{ Hz}$ die Vorzugskonformation von Fig. 4.2 vernünftig sein.

Die Konfigurationen von 150 und 151 beruhen also letztlich auf $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$. UV- und IR-Daten sind charakteristisch für α,β -ungesättigte Ketone (150: $\lambda_{\text{max}} = 221\text{nm}$ ($\epsilon = 6940$), $\nu_{\text{CO}} = 1690\text{cm}^{-1}$; 151: $\lambda_{\text{max}} = 221\text{nm}$ ($\epsilon = 6920$), $\nu_{\text{CO}} = 1685\text{cm}^{-1}$).

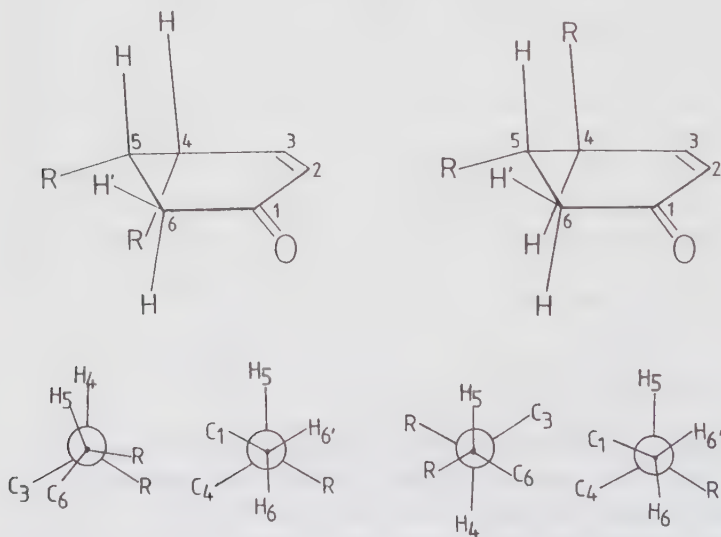


Fig. 4.1

151

Fig. 4.2

150

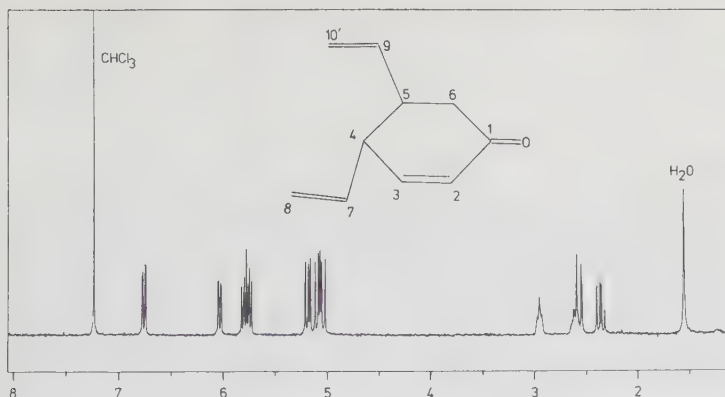


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 150

$\delta = 6.75$	dd	3-H	$\delta = 5.07$	ddd	8-H
6.02	dd	2-H	5.04	ddd	8'-H
5.77	ddd	9-H	2.96	m	4-H
5.77	ddd	7-H	2.61	m	5-H
5.19	ddd	10'-H	2.58	dd	6-H
5.14	ddd	10-H	2.37	dd	6'-H

$J_{7,8'} = J_{6,6'} = J_{9,10} = 17.0$; $J_{5,6} = 11.5$; $J_{2,3} = 10.5$; $J_{7,8} =$
 $J_{9,10'} = 10.0$; $J_{4,5} = J_{4,9} = J_{5,7} = 7.5$; $J_{5,6'} = 4.0$; $J_{3,4} = 3.0$;
 $J_{2,4} = 2.5$; $J_{8,8'} = J_{10,10'} = 1.5$; $J_{2,6'} = 1 \text{ Hz}$

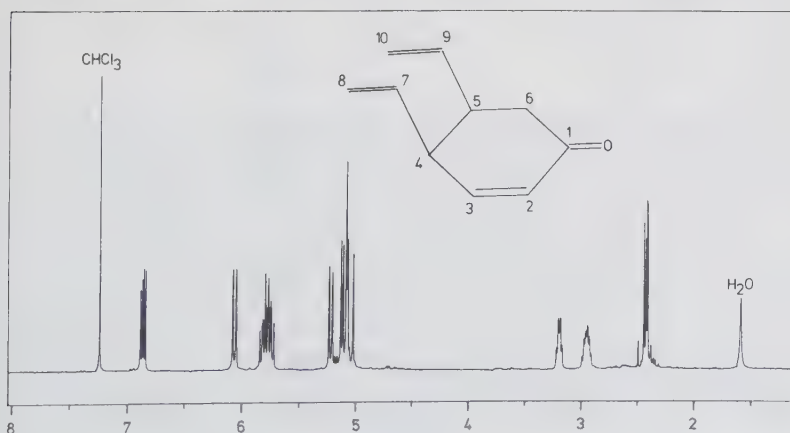


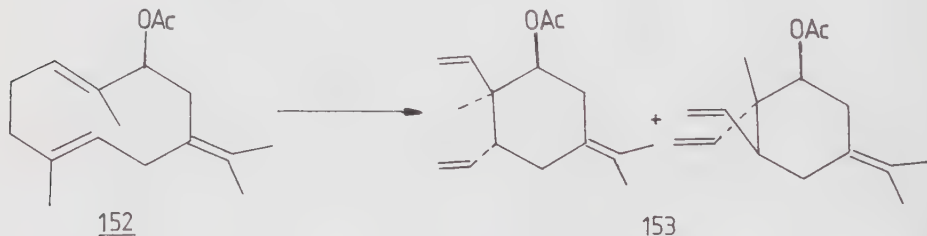
Abb. 52: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 151

b = 6.85	dd	3-H	b = 5.10	ddd	8-H
6.06	dd	2-H	5.04	ddd	8'-H
5.79	ddd	7-H	3.20	'q'	4-H
5.76	ddd	9-H	2.95	ABM	5-H
5.21	ddd	10-H	2.48	ABM	6'-H
5.11	ddd	10'-H	2.40	ABM	6-H

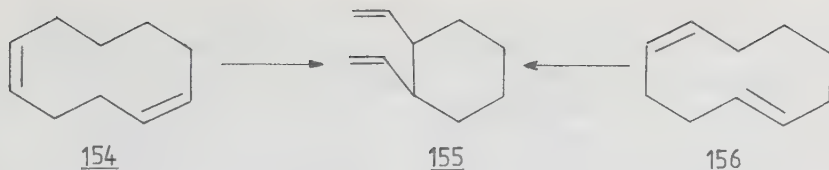
$$J_{7,8} = J_{9,10'} = 17.0; J_{6,6'} = 16.5; J_{5,6} = J_{7,8} = 10.5; J_{2,3} = J_{9,10} = 10.0; J_{4,9} = J_{7,5} = 7.0; J_{3,4} = J_{4,5} = J_{5,6'} = 5.5; J_{4,10'} = J_{8,8'} = J_{10,10'} = 1.5; J_{2,4} = J_{4,10} = 1 \text{ Hz}$$

Diskussion

Die Divinylcyclohexenone 150 und 151 sollten aus einer Cope-Umlagerung primär entstandener Cyclodeca-2,4,8-trienone hervorgegangen sein. Vergleichbare Umlagerungen von Cyclodecadienen oder -trienen mit einer 1,5-Dien-Einheit sind in der Sesquiterpenchemie vielfältig bekannt: z.B. gehen Germacradiene beim kurzzeitigen Erhitzen auf 200°C in Elemene über (152→153)¹⁵³.



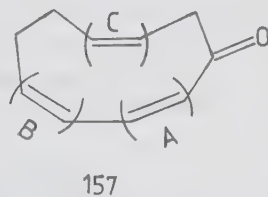
Trans-Divinylcyclohexan entsteht aus dem trans,trans-Cyclodeca-1,5-dien ($E_a = 31.6 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$)¹⁵⁴ und in untergeordnetem Maße aus cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien 156¹⁵⁵. Letzteres geht allerdings in über 99proz. Selektivität in cis-Divinylcyclohexan 155 über. Diese stereochemischen Zusammenhänge wurden auch in cis,trans-Germacradienen gefunden (eine Ausnahme bilden furananellierte Derivate)¹⁵⁶. Die Umlagerung von cis,cis-Cyclodeca-1,5-dienen ist unseres Wissens nur an der unsubstituierten Verbindung 154 selbst untersucht worden¹⁵⁷. Sie wandelt sich sehr langsam (125°C, 44.5 h, 3%) in 155 um.



Diese Isomerisierungen bevorzugen Vierzentrenübergangszustände, die in Hexadienen nach DOERING und ROTH mindestens 5.7 kcal/mol 'günstiger' sind als die wannenförmigen Sechszentrenübergangszustände¹⁵⁸). Eine Ausnahme ist 154: Am Modell läßt sich in vernünftiger Weise ein sesselförmiger Übergangszustand nicht erreichen, aber auch die zum Produkt führende Sechszentrenanordnung ist durch massive H/H-Wechselwirkung erschwert.

Bei Modellbetrachtungen an den Cyclodeca-2,4,8-trienonen 157a-h lassen sich ungespannte Übergangszustände nur für die Konfigurationen 157a,b,c und d erreichen. Dabei ist 157a im Übergangszustand - anders als 154 - frei von H/H-Repulsionen. 157c und d ähneln sich sehr stark; für sie läßt sich sowohl ein Vier- als auch ein Sechszentrenübergang voraussehen, während 157b ideal die Sesselkonformation annehmen kann. Tab. 4.3 faßt die Modellstudien und die voraussichtlichen Produkte zusammen.

<u>157</u>	A	B	C	ÜZ	Prod	<u>24</u>	<u>27</u>
<u>a</u>	Z	Z	Z	Wanne	<u>151</u>	+***	+
<u>b</u>	Z	E	E	Sessel (Wanne <u>151</u>)	<u>150</u>	+	+
<u>c</u>	Z	Z	E	Wanne	<u>150</u>	-***	-
				Sessel	<u>151</u>		
<u>d</u>	Z	E	Z	Wanne	<u>150</u>	-	-
				Sessel	<u>151</u>		
<u>e</u> *	E	Z	Z	Wanne	<u>151</u>		
<u>f</u> **	E	E	Z	-	-		
<u>g</u> *	E	Z	E	Sessel	<u>151</u>		
				Wanne	<u>150</u>		
<u>h</u> **	E	E	E	-	-		



Tab. 4.3

* hohe Übergangszustandsspannung, ** hohe Grundzustandsspannung
 *** + = 'erlaubt', - = 'verboten'

Damit erklärt sich 150 am besten aus 157b. Prinzipiell wäre es auch aus 157c und d zugänglich. Da aber 24 ausschließlich zu 150 isomerisiert und aus 157c oder d bevorzugt 151 erhalten werden sollte, müssen wir 157b als Intermediat annehmen.

Weniger eindeutig ist die Sachlage für die Isomerisierung von 27. 151 könnte aus 157a,c oder d entstehen. Die Bildung von 150 jedoch wird nur via 157b,c oder d verständlich. Mit dem Weg über 157c oder d wäre im Einklang, daß das Populationsverhältnis Wanne:Sessel und damit auch 150:151 mit steigender Temperatur zunimmt¹⁵⁹⁾, was experimentell (mit Vorbehalten hinsichtlich der Reproduzierbarkeit) gefunden wird. Es bleibt offen, ob nicht 151 auch aus 157a entstehen kann, oder gar 150 über 157b. Daß 151 nicht zu 150 isomerisiert, zeigte der Kontrollversuch: also müßte 157b direkt aus 27 entstehen.

Orbitalsymmetriebetrachtungen entsprechend den Regeln von WOODWARD und HOFFMANN¹⁶⁰⁾ zeigen nun, daß die Konfigurationen 157c und d nur über 'verbotene' $[2s+2s+2a]$ -Öffnungsmodi aus 24 bzw. 27 hervorgehen können, während 157a und b 'erlaubt' sind (Schema 4.1).

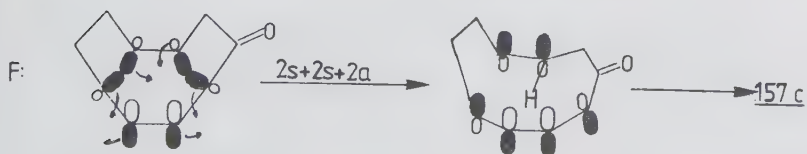
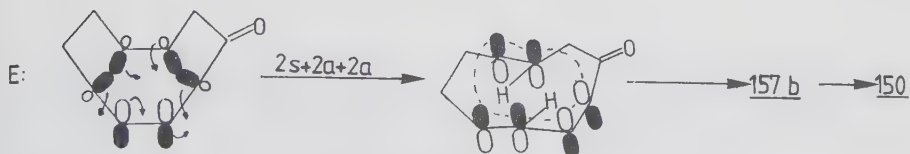
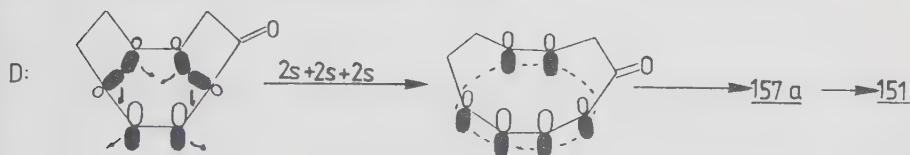
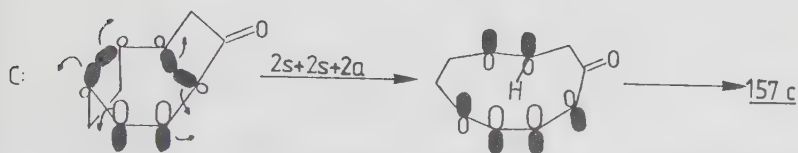
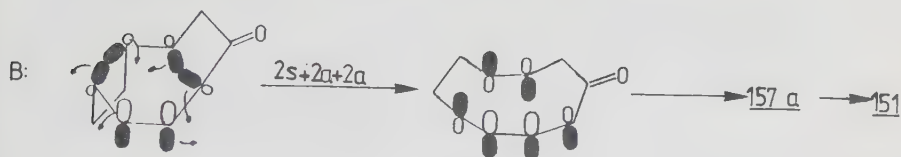
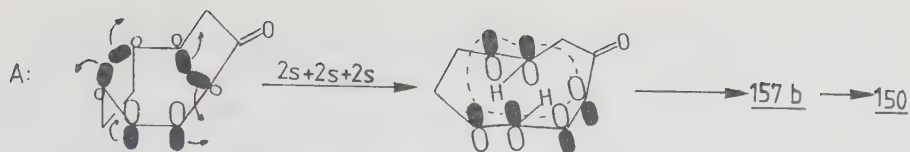
Damit ist insbesondere für die Umlagerung von 24 eine Orbitalsymmetriekontrolle nicht auszuschließen. Aber auch für 27 geben wir dem erlaubten Modus D den Vorzug: Im Übergangszustand ist die Wannenform sehr gut ausgeprägt, so daß sich sogar die Frage erhebt, ob 157a überhaupt voll ausgebildet werden muß. (Das gleiche Problem stellt sich in etwas weniger krasser Form auch in den anderen Fällen.)

Die Bindungsbrüche sind für 27 aber mit einer Annäherung der beiden Vierringe verbunden, was zusätzliche sterische Energie erfordert*. Vielleicht weicht das System deshalb partiell auf den Modus E ($2s+2a+2a$) aus.

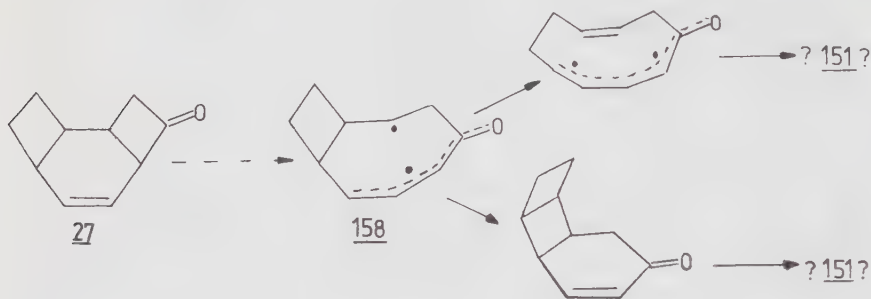
Wegen dessen stereoelektronischer Benachteiligung erscheint dann plausibel, daß das Verhältnis 150/151 erst bei höherer Temperatur zunimmt.

Das Auftreten von Produkten mit einer den Regeln entsprechenden Stereospezifität muß noch kein Beweis für die Zuständigkeit dieser Regeln sein¹⁶¹⁾. Die hohen Aktivierungsenergien sind durchaus damit im

* Dieser sterische Nachteil sollte im reinen Kohlenwasserstoff noch wesentlich größer sein.



Einklang, daß der Bruch der Bindung C-2 - C-5 dem weiteren Geschehen vorausseilt. Es bleibt dennoch fraglich, ob nichtkonzertierte Alternativen über Diradikale ähnliche Einheitlichkeit der Reaktionen erbringen würden. Solche Zwischenstufen (z.B. 158) könnten über Cyclobutylcarbinyll-Bishomoallylumlagerung¹⁶²⁾ (stereospezifisch?) oder Vinylcyclobutan-Cyclohexen-Umlagerung¹⁶³⁾ (einheitliche Folgeprodukte?) abreagieren.



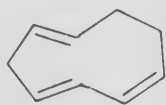
Wir haben bisher Vorstellungen über die Bildung von 150 und 151 entwickelt. Im folgenden soll nun das thermische Gesamtverhalten von 24 und 27 kurz betrachtet werden. Im Vergleich zu 23 und 26 fällt dabei folgendes auf:

1. Die Umwandlungstemperaturen und damit wahrscheinlich die Aktivierungsenergien entsprechen nicht mehr den unterschiedlichen Erwartungen. 24 und 27 reagieren im gleichen Temperaturbereich.
2. Obwohl die Reaktionstemperaturen etwas höher sind als bei der Thermolyse von 23, werden nicht nur Ketenabspaltung, 1,3-Verschiebung (diese tritt in 27 wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht auf) und Decarboxylierung beobachtet; der Bruch interner Bindungen ist dabei nicht mehr allein auf die cis-Verbindung beschränkt.

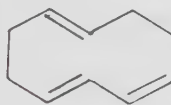
Während nun die gegenüber 26 sehr hohe Aktivierungsbarriere für 27 mit der in der Einleitung dargelegten Erwartung konsistent ist, muß für 24 ein zusätzlicher Gesichtspunkt in die Diskussion einbezogen werden: Offenbar werden Cycloreversionen in trans-Bishomobenzolen dann erleichtert, wenn im entsprechenden Primärprodukt trans-Doppelbindungen keine zu hohen Grundzustandsenergien verursachen. Diese sind in Z,E,E-Cyclonona-1,3,6-trienen (159) sicherlich größer als in

Z,E,E-Cyclodeca-1,3,7-trienen (160) (s. auch S.153). Da - konzertierte Reaktionen vorausgesetzt - die Übergangszustände bereits Produkt-ähnlichkeit besitzen sollten, können im Falle von 24 die mit etwa gleichem Energieaufwand verlaufenden 'internen' und 'externen' Bindungsbrüche konkurrieren.

Eine effiziente Überlappung der bei der Cycloreversion beteiligten Orbitale wird erst sehr spät auf der Reaktionskoordinaten stattfinden, so daß kein oder nur ein sehr geringer Energiegewinn durch homoaromatische Delokalisierung resultieren kann.



159



160

4.3.2 Thermolyse von 25

Während das trans-Bis-[2.2]- σ -homobenzol 25 in Lösung bei 200°C polymerisiert, wandelt es sich in der Gasphase (0.1 mm Hg) ab 300°C in ein komplexes Produktgemisch um. Bei einer Temperatur von 350°C wird reproduzierbar mehr als 90% Umsatz erreicht.

Die Trennung des Gemisches gelingt nur teilweise. Neben dem sauber isolierten 2-Methyl-2H-chromen 161¹⁶⁴⁾ ist β -Tetralon 162 das durch mehrfaches Chromatographieren (DC und GC) zu 80% angereicherte Hauptprodukt (NMR, GC, MS) - identifiziert anhand einer authentischen Probe. Weiterhin kann ein Gemisch auftreten, in dem 2 Komponenten stark überwiegen. Bei diesen könnte es sich um 177 und 173 handeln, Vorstufen von 161 und 162 (s. Schema 4.2). Nach nochmaliger Thermolyse des Rohproduktes nimmt ihr gaschromatographisch bestimmbarer Anteil sehr stark ab, desgleichen auf der Carbowax-Glaskapillarsäule bei 220°C. Durch kombinierte GC, GC-MS und ¹H-NMR-Analyse eines bei 350°C erhaltenen Thermolysates (90% Umsatz) bestimmt man darin, bezogen auf

den Umsatz: ca. 3.5% Benzol, ca. 3.5% COT-Isomere, ca. 2.8% Decarbonylierungsprodukte, ca. 7,5% 161, ca. 26% 162 und weitere 10 Produkte in Anteilen von ca. 1 - 9%.

Keines der zwei Decarbonylierungsprodukte dürfte 95 sein: Obwohl die Massenspektren prinzipiell übereinstimmen (base peak = $M^+ - 1$), fällt der M^+ -peak für 95 bedeutend kleiner aus (20% gegenüber 60%).

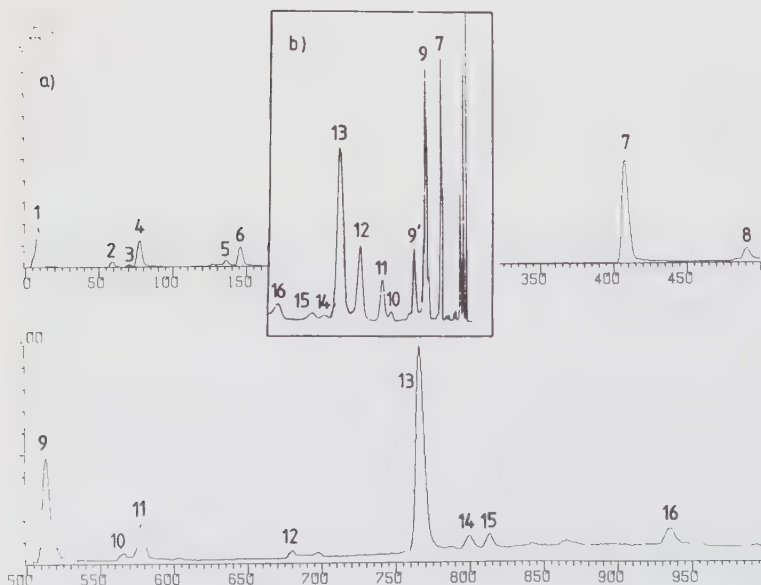
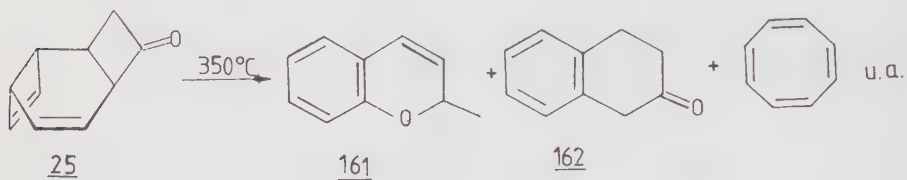


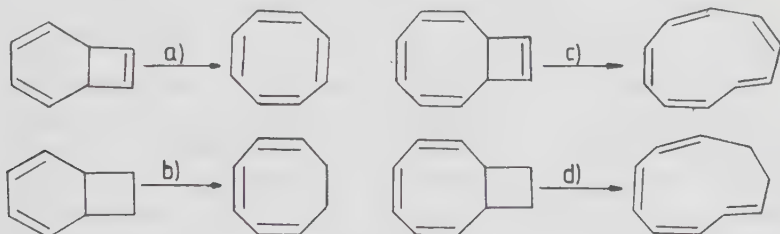
Abb. 53: a) Ionenstrom- b) Gaschromatogramm des Thermolysates von 25

1) Benzol; 2,4) COT-Isomere; 3,5,6) Decarbonylierungsprodukte; 7) 161; 8) ?; 9) 25; 10,11,12,15,16) Isomere von 25 ($M^+ = 146$); 13) 162; 9' = 154, 152? 12 = 154, 152?

Isomerisierungsmechanismen

Verglichen mit der von 24, dürfte - da dessen Umwandlung ca. 100°C später einsetzt - die Aktivierungsenergie zur Öffnung des Tricyclus' 25 mindestens 5 kcal/mol niedriger sein (ca. 33-36 kcal/mol) (bezüglich dieser groben Abschätzung s. auch S.101).

Solche Differenzen sind in der Literatur für ähnliche Fälle gut bekannt und werden - zumindest teilweise - auf den Unterschied der Winkelspannungen von Cyclobuten und Cyclobutan ($\Delta H_{sp} = 7.1$ kcal/mol¹⁶⁵) zurückgeführt¹⁶⁶.



a) $E_a = 18.7$ kcal/mol¹⁶⁷)

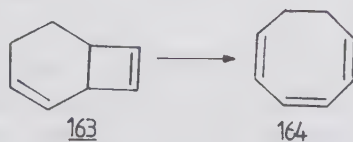
b) $\Delta H^\ddagger = 26.6$ kcal/mol¹⁶⁸)

c) $\Delta H^\ddagger = 25.2$ kcal/mol¹⁶⁹)

d) $\Delta H^\ddagger = 32.2$ kcal/mol¹⁶⁶)

Vorausgesetzt, unsere Abschätzungen hinsichtlich der Aktivierungsenergien geben die tatsächlichen Verhältnisse einigermaßen richtig wieder, dann entspricht E_a von 25 etwa den Werten der erlaubten Cyclobuten-Butadien-Umwandlungen^{170,171}).

Andererseits scheint z.B. 163 bei 200°C eine direkte, nicht erlaubte Isomerisierung zu 164 einzugehen¹⁷²), d.h. in diesem Fall wird keine cis-trans-Isomerisierung eines auf erlaubtem Wege entstehenden cis,trans,cis-Cyclodecatriens beobachtet, wie sie für andere Spezies angenommen wird¹⁷³).



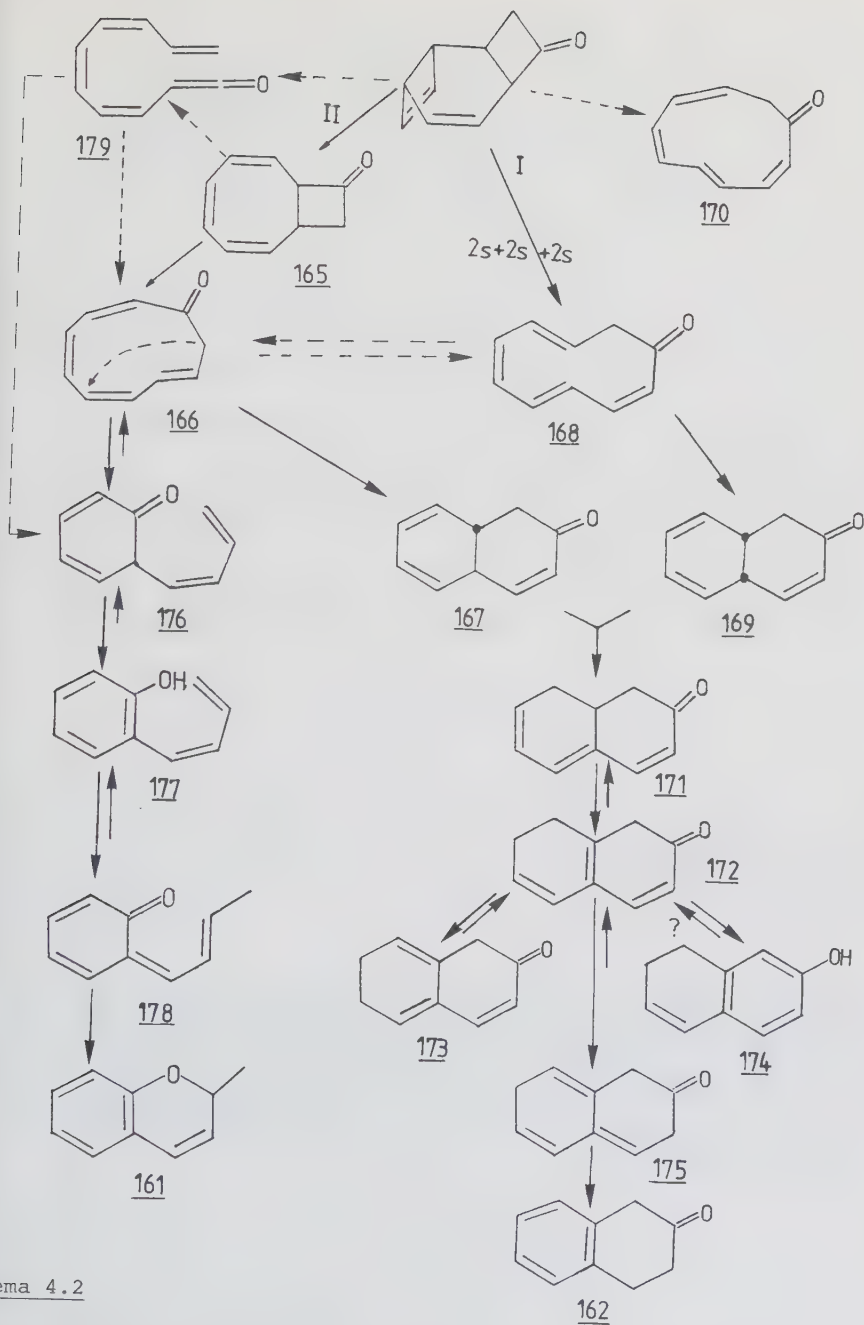
Es ist offensichtlich noch nicht quantitativ erfaßt, wie eine α -ständige Vinylgruppe die Öffnung des Cyclobutenringes beeinflusst. Wegen der zweifachen Allylständigkeit der zu brechenden Bindung 1C-8C in 25 muß man wahrscheinlich einen radikalischen Öffnungsmechanismus annehmen, der die energetischen Unterschiede zwischen 'erlaubt' und 'verboten' nivelliert.

Analog 163 → 164 wird dann 25 zunächst in 165 übergehen, dessen konrotatorische Öffnung zu 166 im unsubstituierten Fall (Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien — Z,Z,Z,E-Cyclodecatetraen) nachgewiesen ist¹⁶⁶). (Die zweite Möglichkeit, nämlich 2-H und 3-H 'trans' anzuordnen, wird hier, der Einfachheit halber, außer acht gelassen!) Elektrocyclischer Ringschluß von 166 könnte zu 167 führen.

Erwartet man andererseits eine Beteiligung der Cyclobutanoneinheit, bevor sich 165 ausgebildet hat, dann erscheint es uns sinnvoll, wie bei 24 einen Mechanismus A zu postulieren (s. Schema 4.1). Anhand von Modellen wird deutlich, daß 168 alle sterischen Voraussetzungen mitbringt, um schnelle Valenzisomerisierung (zu 169) einzugehen. In der Tat sind ähnliche Voraussetzungen nur bei drei der 16 möglichen Z,E-Isomeren von 168 vorhanden, nämlich bei 166, 168 und 170. Letzteres ließe sich wiederum mit einem verbotenen $[2s+2s+2a]$ -Prozeß erklären.

167 (bzw. 169) muß dann durch eine Folge von $[1,5]$ -Wasserstoffverschiebungen in 162 übergehen (s. Schema 4.2). Dazu ist folgendes anzumerken:

1. Der zu 169 analoge Kohlenwasserstoff konnte nur bis zur Stufe 171 isomerisiert werden¹⁶⁶).
2. Für die Zwischenstufe 172 sollte man eigentlich sofortige Aromatisierung zu 174 erwarten; andererseits zeigt gerade das Gleichgewicht 177 $\rightleftharpoons$ 178, daß die Ketoform durchaus beteiligt ist¹⁷⁴).
3. Ab 172 sind die wandernden Wasserstoffatome weit von ihren 'Zielorten' entfernt, d.h. die Verschiebung müßte über planare Geometrien verlaufen!
4. Auf die Struktur 173 würde u.U. das NMR-Spektrum der einen nicht identifizierbaren Substanz passen (s. Abb. 154, exp. Teil). Zumindest müssen ein Singulett (2H) und zwei Multipletts (4H), sowie mindestens ein olefinisches Dublett erklärt werden. 173 dürfte über 172 und 175 zu 162 aromatisieren, womit seine gaschromatographische Labilität im Einklang wäre.



Trotz der genannten Bedenken sehen wir zur Zeit keine andere Erklärungsmöglichkeit für die Bildung des β -Tetralons.

Das Entstehen von 161 aus 177 ist beschrieben¹⁷⁴⁾. Dabei reagiert cis-177 wesentlich schneller als trans-177. Wir können daher durchaus annehmen, daß das cis-Isomere vorliegt, welches aus einer [1,5]-Acylverschiebung von 166 und nachfolgender Aromatisierung hervorgeht. Modellstudien machen eine solche Verschiebung in 168 wenig wahrscheinlich; allenfalls das Z,Z,Z,Z-Cyclodecatrienon sollte dazu noch befähigt sein.

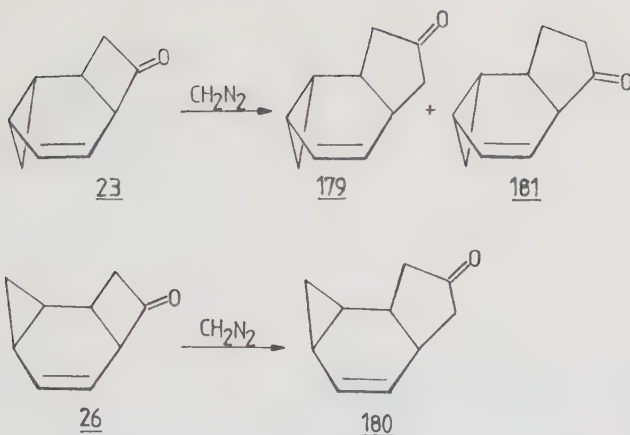
Eine zweite Möglichkeit zur Bildung von 176, Spaltung von 165 oder 166 in das offenkettige Keten 179 mit anschließendem elektrocyclischen Ringschluß halten wir aus entropischen Gründen für weniger wahrscheinlich.

Es bleibt festzustellen, daß wir - gemäß Schema 4.2 - über den Öffnungsmechanismus von 25 keinerlei fundierte Aussagen machen können. Sowohl Weg I als auch Weg II führt zu beobachteten Produkten. Da noch fraglich ist, ob 168 und 166 über eine cis-trans-Isomerisierung gekoppelt sind, plädieren wir dafür, daß beide Mechanismen nebeneinander ablaufen können. Die [2s+2s+2a]-Variante, die direkt zu 166 führt, schließen wir auf Grund des Thermolyseergebnisses von 24 aus.

5 Bis-[3.1]- σ -homobenzole

5.1 Darstellung

Die Ringaufweitung der Ketone 23 und 26 zu den Cyclopentanonen 179 und 180 gelingt problemlos mit Diazomethan, wobei 26 langsamer und selektiver reagiert als 23. Mit 15-fachem Überschuß an Diazomethan ist 26 bei 5°C Reaktionstemperatur erst nach 6 d zu 60% umgesetzt, während 23 bei Verwendung von 5-fachem Überschuß bereits nach 6 h nicht mehr nachweisbar ist.



179 wird dünnschichtchromatographisch in 60% Ausbeute aus einem komplexen Gemisch (u.a. ca. 25% 181²¹⁾) abgetrennt. Laut GC-MS-Analyse enthält dieses 4 Komponenten mit dem Molekulargewicht 148.

Zweifache Homologisierung ist also nicht eingetreten.

Nach JAZ und DAVREUX¹⁷⁵⁾ entstehen aus Cyclobutanon und Diazomethan Cyclopentanon und das Spiroepoxid. Unter Verwendung von Lewis-Säure-Katalysatoren ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) wird Cyclopentanon rasch zu Cycloheptanon und -octanon weiter homologisiert. Die Synthese von 179 und 180 erforderte mithin den Ausschluß solcher Katalysatoren.

Geringe Geschwindigkeit und hohe Selektivität der Umsetzung von 26 sind durchaus mit den sterischen Gegebenheiten vereinbar: Der exo-Angriff des Diazomethans bringt das $\text{O}^\ominus$ -Ion in Kontakt mit 3n-H und die 1,2-Wanderung von C-9 ist wegen intensiver 3-H/9-H Kompression retardiert.

Für die Selektivität könnten zusätzlich Faktoren wichtig sein, die auch bei der Ringerweiterung in 23 wirken - wenn auch weniger folgenreich. Man beachte, daß die allyl-ständige C-C-Bindung bevorzugt wandert. Ähnliche Selektivität wird aber auch beim Umsatz von 182 mit Diazomethan beobachtet¹⁷⁶⁾.

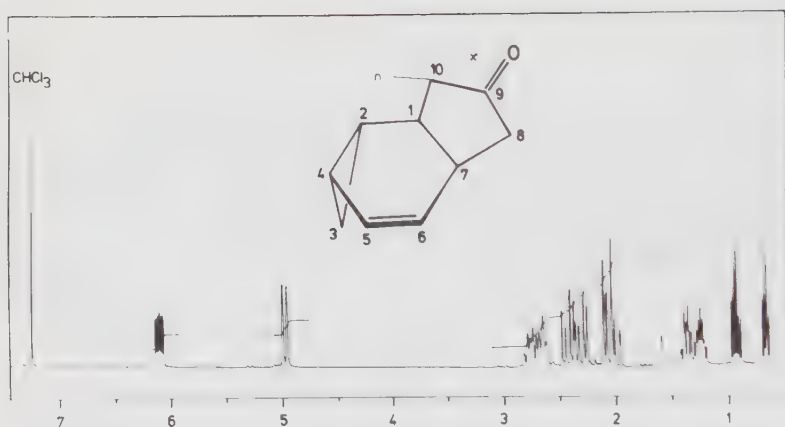
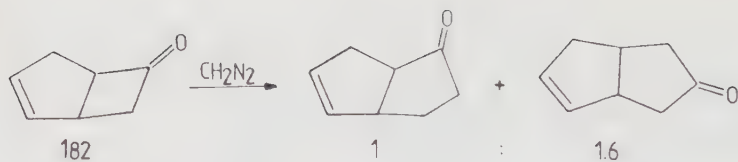


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 179

$\delta = 6.11$	ddd	5-H	$\delta = 2.08$	br d	8n-H
4.97	br d	6-H	2.02	ddd	10n-H
2.76	m	1-H	1.38	m	2-H
2.66	m	7-H	1.25	m	4-H
2.42	ddd	8x-H	0.93	td	3x-H
2.31	ddd	10x-H	0.67	dt	3n-H

$$J_{8n,8x} = J_{10n,10x} = 18; J_{1,10n} = 12; J_{5,6} = 10; J_{2,4} = J_{2,3x} = 9;$$

$$J_{1,7} = J_{1,10x} = J_{7,8x} = 7.5; J_{2,3n} = J_{3n,3x} = J_{3n,4} = J_{4,5} = 5;$$

$$J_{5,7} = 2.5; J_{1,2} \sim 2; J_{6,7} = 1.5; J_{7,8n} < 1 \text{ Hz}$$

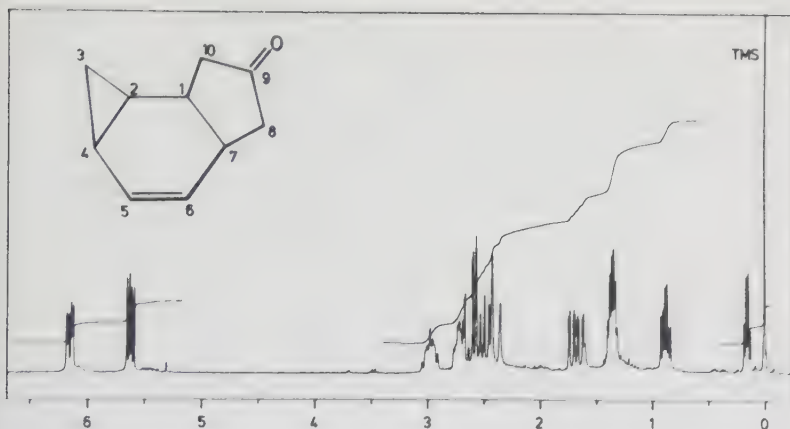


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 180

$\delta = 6.15$	dd	5-H	$\delta = 2.39$	br d	9n-H
5.62	dd	6-H	1.69	ddd	8n-H
2.99	m	7-H	1.36	m	2-H, 4-H
2.73	m	1-H	0.90	td	3x-H
2.64	ddd	9x-H	0.17	'q'	3n-H
2.52	br dd	8x-H			

$J_{8n,8x} = 19.5$; $J_{10n,10x} = 18.5$; $J_{7,8n} = 11$; $J_{5,6} = J_{7,8x} = 10$;
 $J_{2,3x} = J_{3x,4} = 8.5$; $J_{1,7} = J_{1,10x} = 8$; $J_{1,2} = 7$; $J_{6,7} = 6.0$; $J_{4,5} = 5$;
 $J_{2,3n} = J_{3n,3x} = J_{3n,4} = 4.5$ Hz

Tabelle 5.1 enthält die strukturrelevanten ^1H -NMR-Parameter von 179 und 180.

Vor allem $J_{6,7}$, $J_{7,8n}$ und $J_{1,10n}$ machen die Unterschiede deutlich. $J_{1,2}$ verlangt für 179 einen Interplanarwinkel von ca. 60° . Dieser ist nur erreichbar, wenn C-10 nach innen, C-8 nach außen weist (s. Fig. 5.1) und der Sechsring dadurch in einen Halbsessel übergeht.

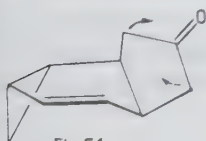


Fig.51

Mit dieser Konformation bzw. ihren Interplanarwinkeln lassen sich alle anderen Konstanten gut verstehen. $J_{7,8n}$ und $J_{1,10n}$ weisen darauf hin, daß die konformationelle Beweglichkeit nicht besonders groß sein kann. Eine Inversion, wie

	3n	6	7	8n	8x	10n	10x
<u>179</u> δ (ppm)	0.67	4.97	2.66	2.08	2.42	2.02	2.31
<u>180</u> δ (ppm)	0.17	5.62	2.99	1.69	2.52	2.39	2.64
i, j	1,2	4,5	6,7	7,8n	7,8x	1,10n	1,10x
<u>179</u> $J_{i,j}$	2	5	1-2	1	7.5	12	7.5
$\theta^{\circ}\text{C}$	60 ^{a)}	35 ^{a)}	80	100	30	150	25
<u>180</u> $J_{i,j}$	3.5	5	6.0	11.0	10	0.5	8
$\theta^{\circ}\text{C}$	45 ^{a)}	35 ^{a)}	30 ^{a)}	150	25	90 ^{a)}	30

Tab. 5.1

a) aus der Karplusgleichung berechnete Winkel. Alle anderen Winkel wurden dem Modell entnommen.

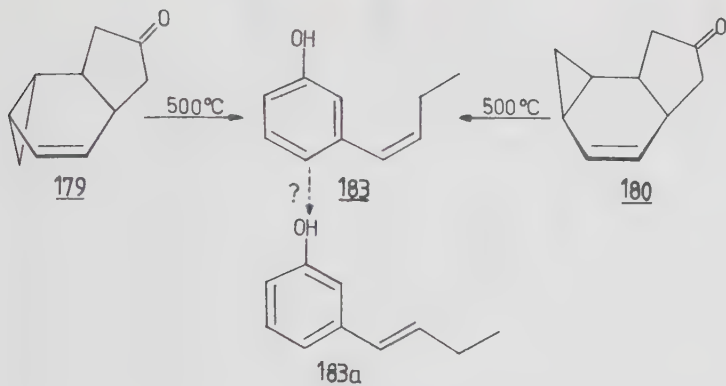
sie in Fig. 5.1 durch die Pfeile angedeutet wird (C-8 nach innen, C-10 nach außen und vice versa), ist bei Raumtemperatur kaum möglich.

Zu 180: Hier verhindert 3n-H, daß C-10 nach innen gedreht ist. Wegen der kleinen Kopplung $J_{1,10n}$ dürfte die Carbonylgruppe nach 'innen' zeigen, womit gleichzeitig die hohe Lage von 3n-H ($\delta = 0.17\text{ppm}$) verständlich wird.

5.2 Thermolysen von 179 und 180

Sowohl 179 als auch 180 bleiben bis 450°C unverändert. Die bei 500°C und 0.1 Torr durchgeführten Gasphasenthermolysen beider Isomeren liefern jeweils ein Produktgemisch, in dem, bezogen auf den Umsatz, zu 80% ein Hauptprodukt enthalten ist, welchem, entsprechend den spektroskopischen Befunden, die Struktur 183 zukommt. Allerdings sind die Thermolyseergebnisse nur mäßig reproduzierbar. Hundertprozentige Umsätze, wie sie Abb. 55 entnommen werden können, lassen sich nur bei genauer Einhaltung der obigen Bedingungen erzielen - und das auch

nicht in jedem Fall. Ansonsten müssen die Edukte dünnenschichtchromatographisch abgetrennt werden (SiO_2 , CH_2Cl_2). Eine Reinigung des Produktes ($R_f \sim 0.35$) gelingt auf diese Weise nicht. Im Gegenteil, es geht dabei offensichtlich weitere, wahrscheinlich säurekatalysierte Reaktionen ein, so daß das Gemisch eher komplizierter wird. Da es sich bei 183 um ein aktiviertes Styrol handelt, ist die chromatographische, vor allem gaschromatographische Empfindlichkeit durchaus verständlich (thermische Cyclisierungen von Alkenylphenolen werden von MOREAU beschrieben¹⁷⁷⁾).



Da 183 mit FeCl_3 -Lsg. keine Farbreaktion eingeht, wird es vor allem durch sein ^{13}C -NMR-Spektrum als Phenol ausgewiesen. Das Resonanzsignal für das OH-gebundene Kohlenstoffatom befindet sich bei $\delta=155.52\text{ppm}$. Laut Inkrementrechnung würde man es bei $\delta=154\text{ ppm}$ erwarten. Ähnlich gut stimmen die Verschiebungen der anderen aromatischen Kohlenstoffe mit den errechneten Signallagen überein.

Auf die gleiche Weise werden auch die Zuordnungen der Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt. Zudem lassen sich alle Nachbarschaftsbeziehungen durch Entkopplungsexperimente sichern. Aus der Kopplung $J_{7,8} = 11.5\text{ Hz}$ ergibt sich ferner, daß die Alkenylgruppe cis-substituiert ist. Auf Grund ähnlicher Signallagen eines Nebenproduktes ist nicht ausgeschlossen, daß es sich dabei um das entsprechende trans-Isomer 183a handelt. Die trans-Kopplung wird jedoch nicht sichtbar.

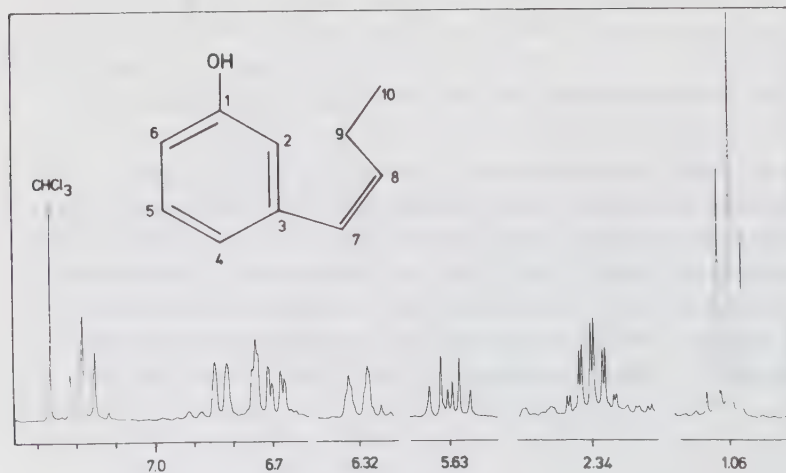
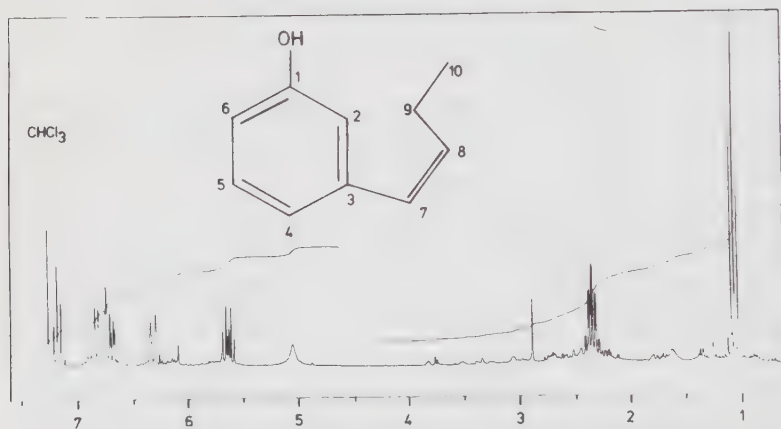
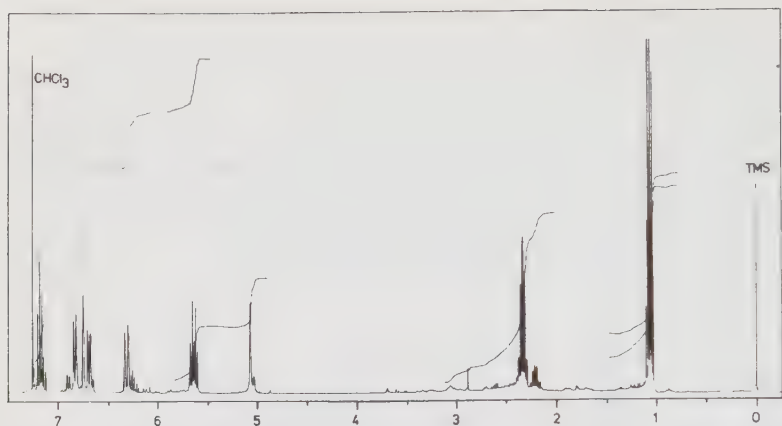


Abb. 55 oben: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) eines Thermolysates von 180. Die Signale des Nebenproduktes könnten zu 183a gehören.

Mitte: ^1H -NMR-Spektrum eines Thermolysates von 179 (250 MHz, CDCl_3)

unten: Dehnung des mittleren Spektrums (183)

$\delta = 7.18$	t	5-H	$\delta = 5.63$	dt	8-H
6.83	brd	4-H	5.05	brs	OH
6.75	m	2-H	2.34	pd	9-H
6.69	m	6-H	1.06	t	10-H
6.32	m	7-H			

$$J_{7,8} = 11.5; J_{4,5} = J_{5,6} = 8; J_{8,9} = J_{9,10} = 7.5; J_{4,6} = J_{7,9} = 2 \text{ Hz}$$

Inkrementrechnungen¹⁷⁸⁾ +):

2-H:	$7.26 - 0.56 + 0.06 = 6.76$
4-H:	$7.26 - 0.46 + 0.06 = 6.87$
5-H:	$7.26 - 0.12 - 0.03 = 7.11$
6-H:	$7.26 - 0.56 - 0.10 = 6.60$

^{13}C -NMR (62.8 MHz, CDCl_3):

$\delta = 155.52$	(s, C-1),	139.59	(s, C-3),	135.21	(d, C-7(8)),
129.38	(d, C-8(7)),	128.01	(d, C-5),	121.53	(d, C-4),
115.64	(d, C-2),	113.59	(d, C-6),	22.10	(t, C-9),
14.50	(q, C-10)				

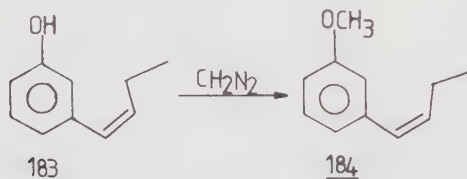
Inkrementrechnungen¹⁷⁸⁾ +):

C-1:	$128.5 + 26.9 - 1.8 = 153.6$
C-2:	$128.5 - 12.7 - 1.8 = 114.0$
C-3:	$128.5 + 7.6 + 1.4 = 137.5$
C-4:	$128.5 - 7.3 - 1.8 = 119.4$
C-5:	$128.5 + 1.4 - 1.8 = 128.1$
C-6:	$128.5 - 12.7 - 3.5 = 112.3$

+) Für die Berechnung wurde das Inkrement des Vinylrestes verwendet.

Im Massenspektrum findet man einen sehr starken M^+ -Peak ($m/e=148,100\%$) und die Abspaltung einer Methylgruppe ($m/e=133,100\%$).

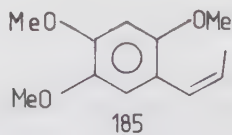
Mit CH_2N_2 läßt sich 183 zu 184 veräthern*. Die ^1H -NMR-Daten von 184 sind im Einklang mit der zu erwartenden geringen Änderung der chemischen Verschiebungen (s. exp. Teil). Als Reinigungsoperation ist die Verätherung jedoch zumindest für kleine Mengen nicht geeignet.



Isomerisierungsmechanismen

Trotz der bescheidenen Informationen ist es sicherlich sinnvoll, über die Entstehungsgeschichte von 183 zu spekulieren (Schema 5.1). Sie beinhaltet zunächst einen Retro-Diels-Alder-Prozeß zu 185. Wegen der hohen Reaktionstemperatur müssen wir, um im Rahmen der vorher abgeschätzten Werte zu bleiben (s. S.101), für diesen Schritt eine Aktivierungsenergie von ca. 50 kcal/mol annehmen. Damit befinden wir uns energetisch im Bereich der Vinylcyclopropanumlagerung¹⁴⁶⁾, für die in zahlreichen Untersuchungen ein Diradikalmechanismus formuliert wurde¹⁸⁰⁾. Ein Produkt 190 wäre nur durch Einbringen zusätzlicher Spannungsenergien erreichbar. Wir sind daher eher geneigt, direkte Übergänge des Diradikals nach 185 anzunehmen. Zudem erwartet man für 190

* Methoxystyrole, z.B. β -Asaron 185, sind als Chemosterilantien bekannt geworden¹⁷⁹⁾.



eher Spaltung der Bindungen A und Cyclopentadienbildung oder radikalische [1,3]-Verschiebung.

[1,5]-Wasserstoffverschiebung führt von 185 zu 186, dem Homologen von 144. Das Modell zeigt, daß der Abstand zwischen C-3 und C-8 nicht unbedingt einen electrocyclischen Ringschluß fordert. Dennoch ist es zunächst überraschend, daß keine Produkte gefunden werden, die sich aus solchem Schritt ableiten könnten, indes läßt sich seine Reversibilität nicht ausschließen.

Im folgenden muß Bruch der Bindung C-9/C-10 erfolgen, der über eine [1,5]-Verschiebung zu 187 führt. In der Literatur finden wir kein Beispiel einer solchen Verschiebung. Unter der Annahme, daß sie radikalisch verläuft, schätzen wir die notwendige Aktivierungsenergie auf 56-X kcal/mol ab, wobei X für die Änderung der Ringspannung steht*. Von 187 aus kann durch eine Serie von [1,5]-H-Verschiebungen das Produkt 183 erhalten werden. (Die Thermolyse von 24 könnte wegen des wahrscheinlichen Zwischenproduktes 157b den Schluß nahe legen, daß 179 zunächst zu 188 isomerisiert. Diese Konfiguration läßt jedoch eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung kaum zu, da C-3 und C-7 sich nie nahe genug kommen (unseres Wissens sind auch keine Literaturbeispiele bekannt, bei denen eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung über eine trans-Doppelbindung hinweg verläuft). Deshalb müßte in 188 zunächst eine trans-cis-Isomerisierung vollzogen werden. Sie liegt energetisch für die Bindung C-5/C-6 im Bereich des Möglichen (63 kcal - Allylstabilisierung = 52 kcal), andererseits kann man bei der angewendeten Temperatur eine [2s+2a]-Cycloaddition der beiden trans-Doppelbindungen mit nachfolgender Isomerisierung zu 189 erwarten¹⁸³⁾). Wir ziehen deshalb ohne Beweis den im Schema 5.1 skizzierten Mechanismus vor, der im ersten Schritt völligen Bruch der Bindung a und Äquilibrierung des entstehenden Diradikals fordert.

Im Produkt 183 ist eine cis-trans-Isomerisierung zu 183a durchaus denkbar. Wie weit hier ein Gleichgewicht vorliegt, haben wir nicht untersucht.

Obwohl die Gesamtreaktionen sicherlich thermodynamisch kontrolliert

* BDE: 83 kcal/mol (1); Butadienylstabilisierung: 20 kcal/mol¹⁸¹⁾ (2) unter der Annahme, daß die dritte Doppelbindung orthogonal zu den anderen steht; Acetonylstabilisierung: 7 kcal/mol¹⁸²⁾ (3)

$$(1) - [(2) + (3)] = 56 \text{ kcal/mol}$$

6 Tris-[2.1.1]- σ -homobenzole

Im Falle der isomeren [2.1.1]-Tris- σ -homobenzole stand wiederum der mechanistische Aspekt im Vordergrund:

Die bei Bis-[2.2]- σ -homobenzolen mit hoher Wahrscheinlichkeit auftretenden trans-Geometrien der C=C-Doppelbindungen sollten auch hier wenig nachteilig sein; d.h. bei konzertiertem Ablauf müßte die kinetische cis-trans-Differenzierung der Edukte wie dort geringer werden. Damit stünde ein wertvolles zusätzliches mechanistisches Kriterium zur Verfügung.

Daneben bestand natürlich auch Interesse an den 10-gliedrigen Öffnungsprodukten - zumal Cyclodecatrienone nicht bekannt waren. Ein enormer Vorteil war darin abzusehen, daß Cope-Umlagerungen in diesen Ketonen erschwert sein würden, so daß sterische Informationen erhalten bleiben sollten.

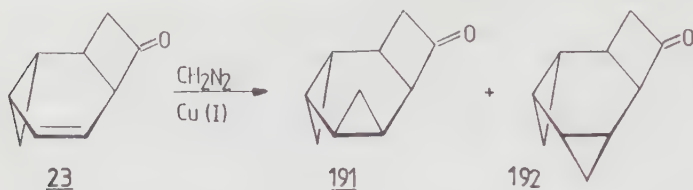
6.1 Synthese

6.1.1 *Cyclopropanierungsversuch mit Diazomethan/CuCl*

Die Synthese carbocyclischer cis-Tris- σ -homobenzole durch CH₂-Addition an entsprechende cis-Bishomobenzole ist aus sterischen Gründen praktisch ohne Chance¹⁸⁴⁾. Unser Versuch zur Cyclopropanierung mit Methylencarben beschränkte sich dementsprechend auf das Substrat 23, welches wir nach der bewährten Methode von GASPARD und ROTH¹⁸⁵⁾ umsetzten. Die Frage war, ob, wenn überhaupt, der Angriff des Carbenoids mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf beide Seiten der Doppelbindung stattfinden würde, oder ob die Ketogruppe einen dirigierenden Effekt ausübt. Bei der Cyclopropanierung von 34 war ein dirigierender Effekt nicht beobachtet worden. Dort konnte man davon ausgehen, daß er durch sterische Ansprüche überspielt wurde. In 23 jedoch sollte die sterische Hinderung von beiden Seiten gleichermaßen einflußreich sein, so daß eine dirigierende Wirkung der Carbonylgruppe zum Tragen kommen könnte*.

* Daß Sauerstoffatome die Cyclopropanierungsrichtung beeinflussen, ließ sich an 7-Norbornadienol-Derivaten zeigen¹⁸⁶⁾. Es entstehen lediglich die syn-

Nach 50 - 60-fachem Überschuß an CH_2N_2 war 23 gegenüber den Produkten 191 und 192 immer noch vorwiegender Bestandteil des Reaktionsgemisches (ca. 10:1). Dünnschichtchromatographische Versuche zur



Trennung der drei Komponenten blieben erfolglos, während gaschromatographische Separation nur zu einem Teilerfolg führte. Lediglich 192 wurde isomerenfrei dargestellt. Jedoch reichte die Menge nicht aus, um eine vollständige Charakterisierung vorzunehmen (s. exp. Teil). 191 erhielten wir im Gemisch mit 23. Seine Identifikation ist durch Vergleich des Gemischspektrums mit Spektren von 23 und dem auf anderem Wege erhaltenen 191 gesichert.

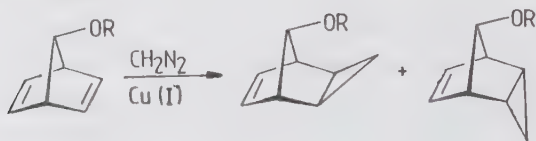
Bei einer Gesamtausbeute an 192 von weniger als 1% bei mindestens 50proz. Umsatz an 23 ist dieser Weg nicht brauchbar. Immerhin konnten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch relevante Daten gewonnen werden (s. Tab. 6.1 und exp. Teil).

6.1.2 Cyclopropanierung von 112 und 114 nach SIMMONS und SMITH

Es ist seit langem bekannt, daß α - oder β -ständige Hydroxylgruppen einen aktivierenden und cis-dirigierenden Effekt auf die Cyclopropanierung nach SIMMONS-SMITH¹⁸⁷⁾ ausüben¹⁸⁸⁾.

In den Alkoholen 112 und 114 ist die OH-Gruppe in diesem Sinn günstig

... Cyclopropanonorborendiene.



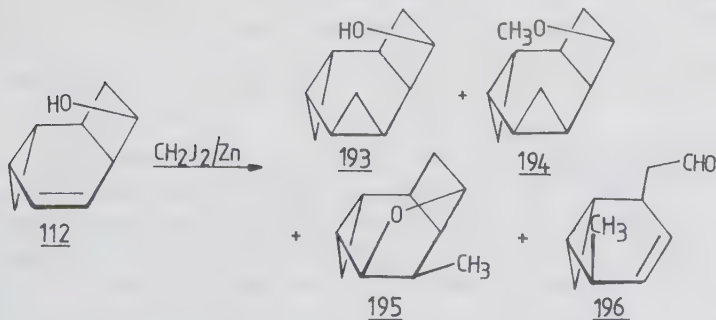
zu den C=C-Doppelbindungen plaziert. In der Tat werden sie mit hoher Stereospezifität cyclopropaniert, vorteilhaft nach der von uns modifizierten CONIA-Variante, die im wesentlichen für Enone und konjugierte Olefine bevorzugt wird¹⁸⁹⁾. Die konventionelle Methode (Zn/Cu-Paar dargestellt nach LEGOFF¹⁹⁰⁾) ergab nur polymere Produkte.

Optimierungsversuche haben wir mit dem leichter zugänglichen 112 durchgeführt. Variiert wurden Reaktionsdauer und Mengenverhältnisse von CH_2J_2 , Olefin und Äther, um die zahlreichen Nebenprodukte, von denen 194 - 196 aufgeklärt werden konnten, und den stets auftretenden polymeren Anteil zurückzudrängen.

Es sei vorweggeschickt, daß die Synthesen nicht immer reproduzierbar sind, was sehr wahrscheinlich die Rolle des aktivierten Zinks widerspiegelt.

Im wesentlichen lassen sich aber folgende Tendenzen formulieren:

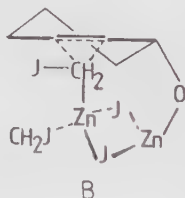
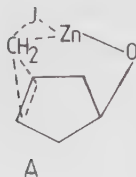
- 1) Weniger als 2 Mol CH_2J_2 pro Mol Olefin oder Reaktionszeiten unterhalb 1 h führen nur zu geringem Umsatz (CONIA verwendet 1.3 Mol CH_2J_2 !)
- 2) Zu lange Reaktionszeit (>5 h) birgt die Gefahr erheblicher Polymerenbildung.
- 3) Lange Reaktionszeiten und hohe Verdünnung der Lösungen (< 1 molar) begünstigen den Methyläther 194.
- 4) Hohe Konzentration (>5 molar) führt zu hohen Anteilen an 195; bei Verzicht auf Äther wird es zum Hauptprodukt.



Eine Optimierung der Simmons-Smith-Reaktion wird vor allem dadurch erschwert, daß die Vorstellungen über ihren Mechanismus nicht einheitlich sind. Auch die Rolle des Äthers beim Reaktionsgeschehen ist unseres Wissens nicht eingehend untersucht worden, obwohl seine komplexierende Wirkung auf Zinkorganyle außer Frage steht. Wegen dieses Mankos, besonders für die sauerstoffaktivierten, stereoselektiven Synthesen, ergibt sich auch die Schwierigkeit, das Auftreten der Nebenprodukte zu deuten.

Im allgemeinen wird eine intramolekulare Methylenübertragung angenommen, der eine Bindung des Zinks an den Sauerstoff vorangeht, jedoch steht in Frage, ob, bzw. welche Zwischenstufen dabei durchlaufen werden^{188c)}.

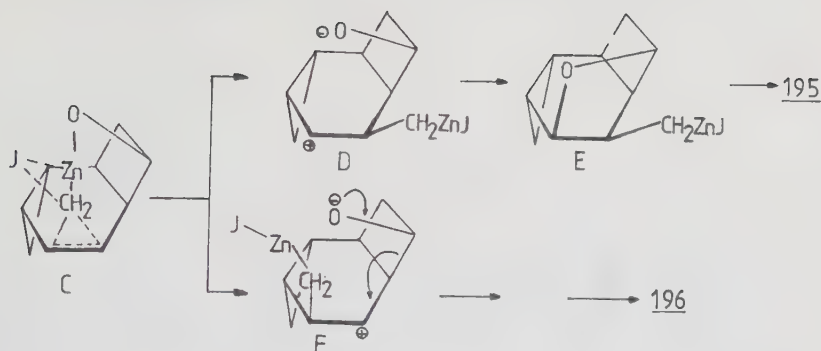
Um die Stereoselektivität zu erklären, ist es zufolge WINSTEIN et al. ausreichend, das einfache Jodmethylzinkjodid (JCH_2ZnJ) als reagierende zinkorganische Verbindung (Komplex A) anzunehmen¹⁹¹⁾. Davon abweichend ist der von RICKBORN und CHAN¹⁹²⁾ postulierte, in Fig. B abgebildete Komplex. In diesem Zusammenhang ist auffallend, daß bei



112 und 114 erst mit 2 Äquivalenten Methylenjodid brauchbare Umsätze erzielt werden konnten (in B sind 2 Mol CH_2J_2 beteiligt!).

Für die Bildung von 194 - 196 machen wir folgende spekulative Vorschläge:

- a) Der Methyläther entsteht aus dem Alkohol 193 mit während der Reaktion entstandenem Methyljodid. Ein Indiz hierfür ist die Zunahme an 194 mit der Reaktionsdauer. Das Auftreten von Methyljodid ist beobachtet worden¹⁹³⁾ und mit Zn-Organylen erklärbar, die zwei Zn-C-Bindungen enthalten: Bei der Spaltung des Komplexes durch das acide OH-Proton wird 1 Äquivalent CH_3J freigesetzt.
- b) Aus C entsteht das Zwitterion D und daraus E, welches durch HJ zu 195 gespalten wird.



c) Parallel entsteht über **C** das Betain **F**, welches unter Öffnung des Cyclobutanringes zu **196** weiterreagiert.

Das Rohprodukt der Cyclopropanierung von **112** lässt sich im Prinzip* dünn-schichtchromatographisch in **193** und die Nebenprodukte auftrennen. **194** - **196** können auf diese Weise gleichzeitig angereichert werden. Gaschromatographische Nachreinigung erbringt **194** und **195** in mindestens 95proz. Reinheit. **196** ist immer noch von viel oligomeren Kohlenwasserstoffen begleitet. Seine Identifizierung beruht deshalb lediglich auf der ^1H -NMR- und IR-Analyse. Für **195** und **194** ist zudem der Molekülpeak ($M^+ = 150$ bzw. 164) ein wichtiges Indiz. Die ^1H -NMR-Spektroskopie (250 MHz) erlaubt mittels Entkopplungsexperimenten und begleitenden Modellbetrachtungen eine zweifelsfreie Strukturbestimmung von **195**, **196** und **194**. (Die Strukturen der Trishomoaromaten werden im Kontext in Kap. 6.1.4 besprochen.)

Während die Konfiguration von **196** aus den Entkopplungsexperimenten eindeutig hervorgeht, bestehen gewisse Zweifel hinsichtlich der Konformation, da die Konstanten $J_{1,2}$ bzw. $J_{5,6}$ nicht bestimmt werden können. Aus $J_{2,3} = J_{4,5} = 5.0 \text{ Hz}$ jedoch entnimmt man eine Bevorzugung

* **193** und **195** haben ähnliche R_f -Werte. **195** gewinnt man vorteilhafter nach Oxidation von **193** zu **191**.

der in Abb. 59 gezeigten Konformation, da anderenfalls wegen $\theta = 90^\circ$ kleinere Konstanten resultieren müßten. Temperaturabhängige Messungen werden noch durchgeführt.

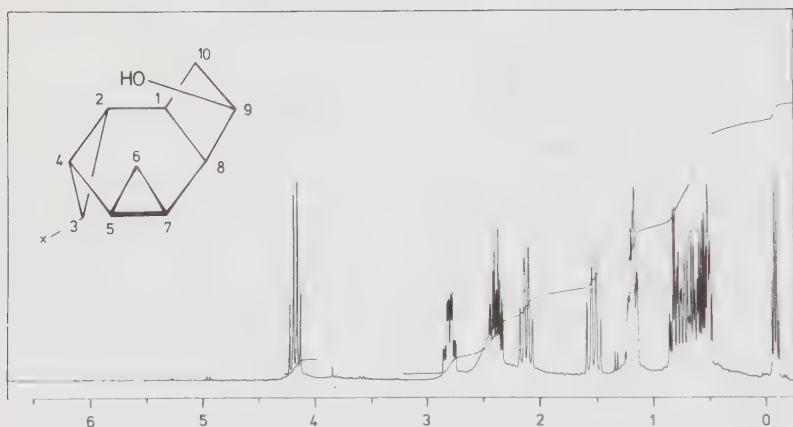


Abb. 56: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 193

$\delta = 4.18$	q	9-H	$\delta = 0.81$	m	6x-H
2.80	dq	8-H	0.73	m	7-H
2.39	m	10x-H	0.64	m	2-H
2.12	q	1-H	0.55	m	3x-H
1.53	q	10n-H	0.49	m	6n-H
1.10-			-0.08	dt	3n-H
1.25	m	4-H, 5-H	2.5		OH

$$J_{10n,10x} = 20; J_{1,8} = J_{1,10n} = J_{1,10x} = J_{2,3x} = J_{2,4} = J_{3x,4} =$$

$$J_{5,7} = J_{6x,7} = J_{7,8} = J_{8,9} = J_{9,10n} = J_{9,10x} = 8; J_{2,3n} = J_{3n,3x} =$$

$$J_{3n,4} = J_{5,6n} = J_{6n,6x} = J_{6n,7} = 4.5, J_{8,10x} = 3; J_{1,9} < 1; J_{4,5} < 1;$$

$$J_{8,10n} < 1 \text{ Hz}$$

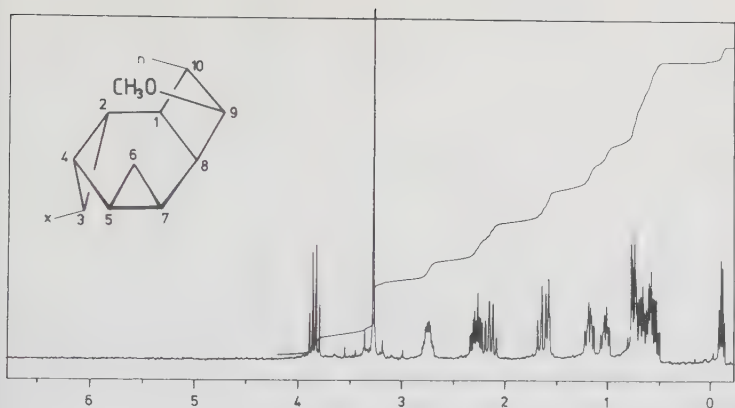


Abb. 57: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 194

$\delta = 3.85$	q	9-H	$\delta = 1.18$	m	4-H (5-H)
3.26	s	OCH_3	1.03	m	5-H (4-H)
2.76	m	8-H	0.5-		2-, 3x-,
2.28	m	10x-H	0.8	m	6n-, 6x-, 7-H
2.14	q	1-H	-0.11	dt	3n-H
1.63	q	10n-H			

$J_{10n,10x} = 18.5$; $J_{1,8} = J_{1,10n} = J_{1,10x} = J_{2,4} = J_{3x,4} = J_{5,6x} =$
 $J_{5,7} = J_{6x,7} \sim 9$; $J_{7,8} = J_{8,9} = J_{9,10n} = J_{9,10x} = 8$; $J_{2,3n} = J_{3n,3x} =$
 $J_{3n,4} = J_{5,6n} \sim 5$, $J_{6n,6x} = 4$; $J_{8,10x} = 3.5$; $J_{1,2} < 1$; $J_{4,5} \sim 1$;
 $J_{8,10n} < 1$ Hz

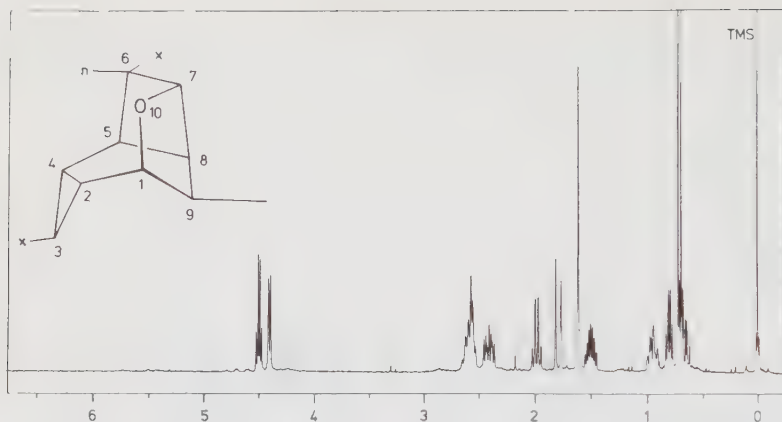


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 195

$\delta = 4.50$	q	7-H	$\delta = 1.80$	'd'	6n-H
4.41	d	1-H	1.52	m	2-H
2.53-			0.95	m	4-H
2.66	m	5-H, 8-H	0.81	ddd	3n-H
2.42	m	6x-H	0.70	d	11-H
2.00	q	9-H	0.66	m	3x-H

$J_{6n,6x} = 12.0$; $J_{9,11} = 7.0$; $J_{5,6x} = 7.0$; $J_{2,3n} = J_{7,8} = J_{6x,7} =$
 $J_{5,7} = 4.5$; $J_{1,2} = 5.0$; $J_{3n,4} = J_{3n,3x} = 5.0$; $J_{5,6n} < 1$; $J_{2,4} = 8.0$ Hz

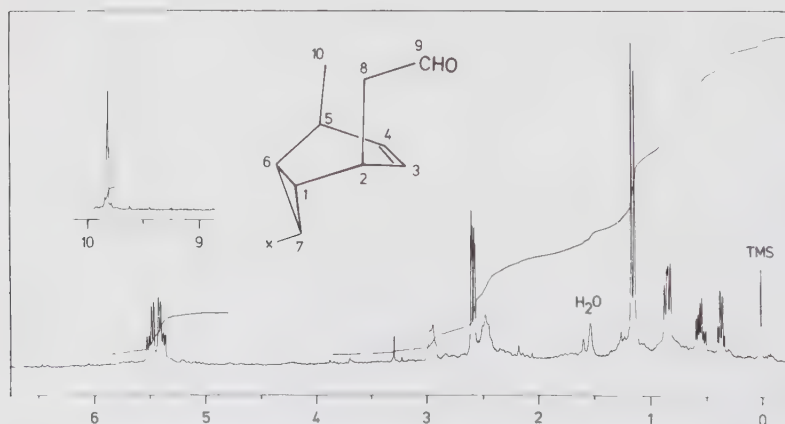


Abb. 59: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 196 (verunreinigt mit oligomeren Kohlenwasserstoffen)

$\delta = 9.83$	t	9-H	$\delta = 2.48$	m	5-H
5.50	dd	4-H	1.16	d	10-H
5.39	dd	3-H	0.85	m	1-H, 6-H
2.97	m	2-H	0.55	ddd	7x-H
2.60	dd	8-H	0.37	'q'	7n-H

$$J_{3,4} = 10.5; J_{1,7x} = J_{6,7x} = 8.8; J_{1,7n} = J_{6,7n} = 5.0; J_{7n,7x} = 4.5;$$

$$J_{2,8} = J_{5,10} = 7.0; J_{2,3} = J_{4,5} = 5.0; J_{8,9} = 2.0 \text{ Hz}$$

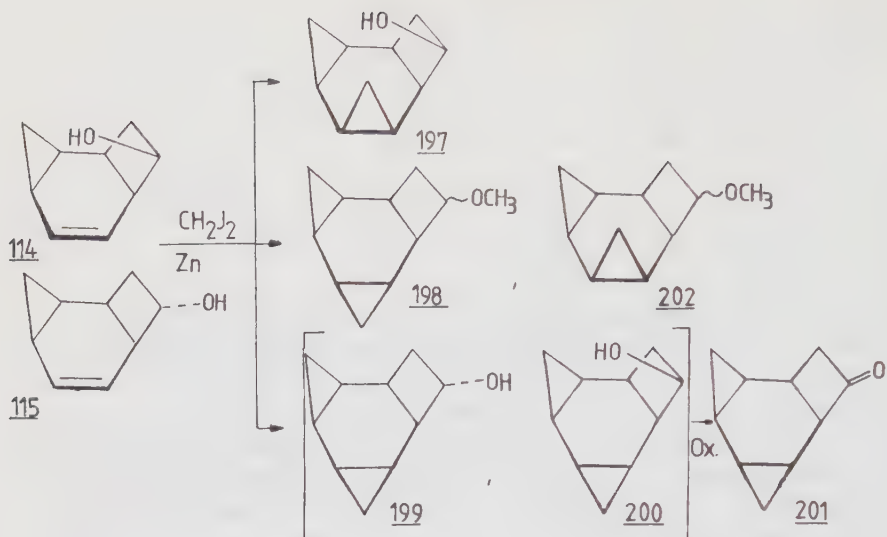
Die Struktur des nach Kiefernadeln riechenden 195 ist insofern interessant, als hier der Vierring in eine Konformation gezwungen wird, die zwischen 5-H und 6n-H einen Diederwinkel von ca. 110° erfordert. Die Kopplung zwischen den beiden Protonen beträgt weniger als 1 Hz. Damit findet die Diskussion der Vierringkonformation in den Bis- und Trishomoaromaten (Kap. 3.7 und 6.1.4) eine qualitative Stütze. Die ^4J -Kopplung von 4.5 Hz zwischen 7-H und 5-H weist ebenfalls auf die gefaltete Konformation hin.

9-H koppelt nicht mit 1-H oder 8-H, da die Diederwinkel ziemlich genau 90° betragen.

Optimale Erfahrungen hinsichtlich der Ausbeute an 193 und der Reproduzierbarkeit haben wir mit 1.2 molaren Lösungen von 112 in Äther gemacht. Bei Zusatz von zwei Äquivalenten CH_2J_2 ist die Reaktion nach maximal 3 h beendet, und die isolierbare Ausbeute an 193 beträgt nach Chromatographie mindestens 50%. In Ausnahmefällen wurden 80% erreicht.

Dieses Vorgehen wurde zur Cyclopropanierung des Gemisches 114/115 (s. S. 76) übernommen. Wir haben dabei auf die mit Substanzverlust verbundene Reindarstellung von 114 verzichtet, weil auch die nach außen gerichtete OH-Gruppe in 115 - obgleich in geringerem Maße als in 114 - in der Lage sein sollte, die Methylenübertragung syn zum Vierring zu dirigieren. Endziel war ohnedies das gemeinsame Keton 30 (s. S. 9). Ein Unsicherheitsfaktor kam von dem gegenüber 112 größeren sterischen Anspruch in 114, so daß mit anti-Cyclopropanierung gerechnet werden mußte. Überraschenderweise jedoch isoliert man selbst bei Vorgabe des 6:1-Gemisches von 114/115 mit 197 lediglich einen Alkohol.

Aus dem Nebenprodukt 198 (<5%) ergibt sich, daß in untergeordnetem Maße auch anti-Cyclopropanierung stattgefunden haben muß.



199 oder **200** sind nicht nachweisbar. Nach Oxidation des Rohproduktes mit PCC ist indes in Spuren ein Keton gaschromatographisch isolierbar, bei dem es sich sehr wahrscheinlich um **201** handelt.

Insgesamt verläuft die Cyclopropanierung von **114/115** nicht ganz so effizient wie diejenige von **112**. Nach Chromatographie (CH_2Cl_2 , SiO_2) des Rohproduktes isoliert man ca. 40% **197**.

Zahl und Natur der Nebenprodukte sowie ihre Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sind weniger untersucht als bei der Darstellung von **193**. Z.B. können zu **195** und **196** analoge Produkte noch nicht ausgeschlossen werden. Für **202** gehen wir auf Grund der Kopplungskonstanten $J_{1,10n} = 2 \text{ Hz}$ davon aus, daß es sich um das exo-Methoxy-Isomer handelt (s. Kap. 6.1.4). Es ließ sich gaschromatographisch aus den Nebenprodukten eines Ansatzes zu ca. 1% anreichern, liegt jedoch im Gemisch mit mindestens einer weiteren Komponenten vor, bei der es sich u.U. um sein eigenes oder ein anderes Cycloreversionsprodukt handeln könnte. Die isolierte Menge an **202** war zu gering, um dieser Frage weiter nachzugehen.

Die genannten Verbindungen sind durchweg farblose Öle, die bei -20°C relativ beständig sind. Allein der Alkohol **197** ist nach Sublimation von wachsartiger Konsistenz.

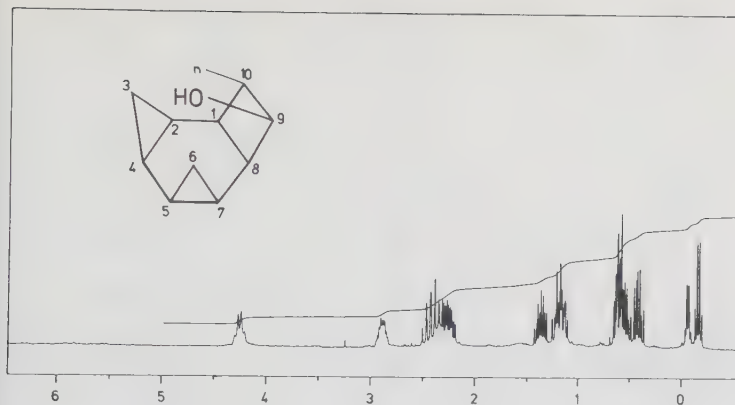


Abb. 60: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 197

$\delta = 4.29$	br q	9-H	$\delta = 0.50$		2-H, 6x-H
2.92	m	8-H	0.68	m	7-H
2.45	m	1-H	0.44	dt	3x-H
2.29	m	10x-H	-0.04	q	6n-H
1.39	m	5-H	-0.13	q	3n-H
1.15-			2.35	br	OH
1.25	m	4-H, 10n-H			

$J_{10n,10x} = 15.5$; $J_{1,8} = 11$; $J_{1,10n} = 10$; $J_{1,10x} = J_{1,2} = J_{2,3x} =$
 $J_{2,4} = J_{3x,4} = J_{5,6x} = J_{5,7} = J_{7,8} = 9$, $J_{4,5} = 7.5$; $J_{2,3n} = J_{3n,3x} =$
 $J_{3n,4} = J_{5,6n} = 5$; $J_{6n,6x} = J_{6n,7} = 4.5$; $J_{8,10x} = 3.5$; $J_{8,10n} < 1 \text{ Hz}$

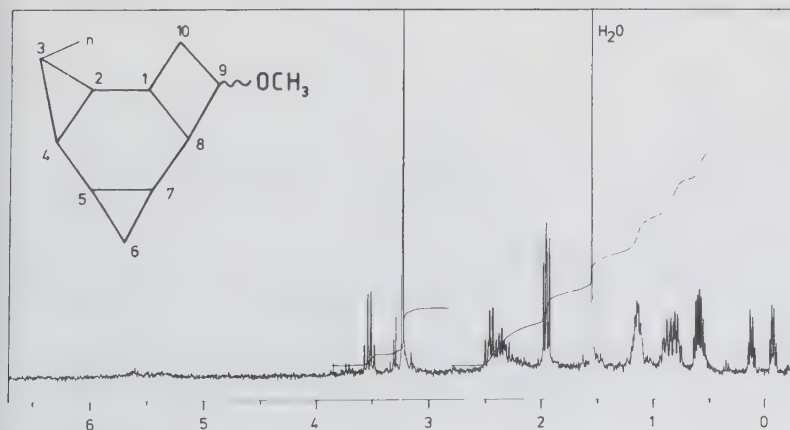


Abb. 61: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 198

$\delta = 3.53$	q	9-H	$\delta = 0.75-$		2-H
3.22	s	OCH ₃	0.90	m	5-H
2.48	ddd	8-H	0.5-		4-H
2.35	m	1-H	0.65	m	7-H
1.96	m	10n-H, 10x-H	0.11	q	6n-H
1.1-		3x-H	-0.08	dt	3n-H
1.2	m	6x-H			

$$J_{1,8} = 10; J_{1,2} = J_{2,3x} = J_{2,4} = J_{3x,4} = J_{5,6x} = J_{5,7} = J_{6x,7} = 9;$$

$$J_{1,10n} = J_{1,10x} = J_{8,9} = J_{9,10n} = J_{9,10x} = 7; J_{2,3n} = J_{3n,4} = 6;$$

$$J_{3n,3x} = 5; J_{5,6n} = J_{6n,6x} = J_{6n,7} = 4.5; J_{4,5} = 1; J_{1,9} = 1 \text{ Hz}$$

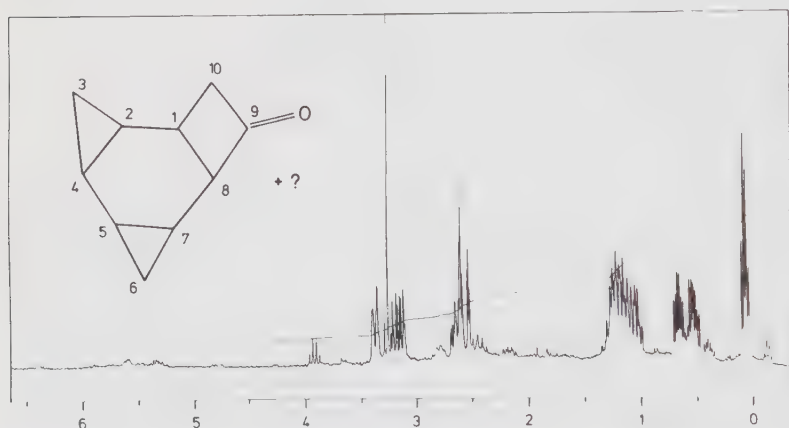


Abb. 62: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von 201 (verunreinigt mit 202)

$\delta = 3.37$	m	8-H	$\delta = 1.30$	m	5-,7-H
3.16	ddd	10x-H	0.66	m	3x-H, (6x-H)
2.64	m	1-H	0.52	m	6x-H, (3x-H)
2.56	ddd	10n-H	0.06	m	3n-H, 6n-H
1.00-		2-,4-,			

$$J_{10n,10x} = 18; J_{1,8} \sim J_{1,10x} \sim 10; J_{1,2} = J_{3x,4} = J_{5,6x} = J_{6x,7} = 8;$$

$$J_{2,3n} = J_{3n,3x} = J_{3n,4} = J_{5,6n} = J_{6n,6x} = J_{6n,7} = 5; J_{1,10n} = J_{8,10n} =$$

$$2.5; J_{8,10x} = 3.5; J_{4,5} < 1; J_{7,8} < 1 \text{ Hz}$$

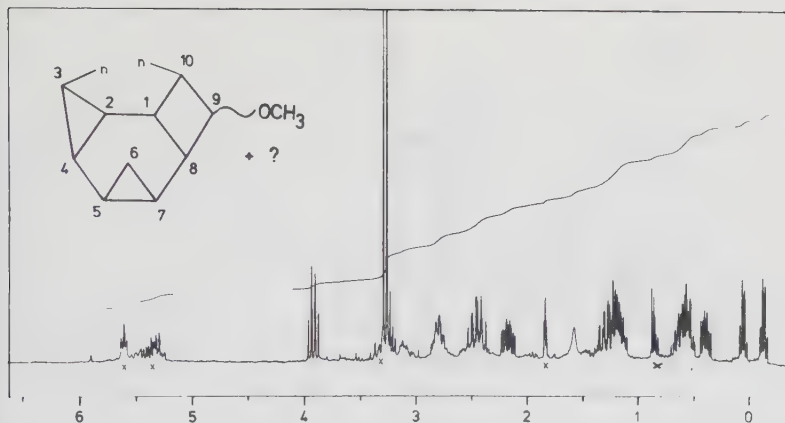


Abb. 63: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 202 (X = Verunreinigung)

$\delta = 3.92$	q	9-H	$\delta = 1.4$	m	10n-H
3.25	s	OCH_3	0.5-	m	2-, 6x-,
2.82	m	8-H	0.65	m	7-H
2.46	m	1-H	0.39	m	3x-H
2.19	m	10x-H	0.06	q	6n-H
1.1-		4-, 5-,	-0.13	q	3n-H

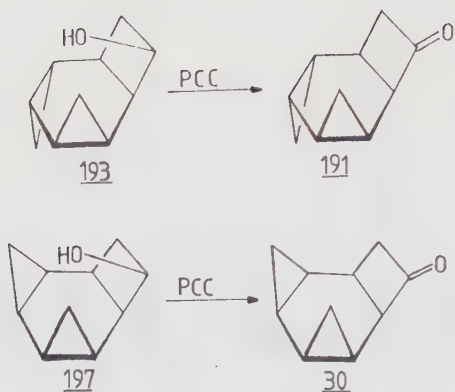
$J_{10n,10x} = 20$; $J_{1,2} = J_{1,8} = J_{1,10x} = J_{2,3x} = J_{2,4} = 9$; $J_{7,8} = J_{8,9} =$
 $J_{9,10x} = 8$; $J_{2,3n} = J_{3n,3x} = J_{3n,4} = J_{5,6n} = J_{6n,6x} = J_{6n,7} \sim 5.5$;
 $J_{8,10x} = 3.5$; $J_{1,10n} = 2$; $J_{1,9} = 1.5$; $J_{8,10n} \sim 1 \text{ Hz}$

6.1.3 Oxidation der Alkohole 193 und 197

Die Oxidation der Alkohole 193 und 197 in die Ketone 30 und 191 gelingt mit PCC (jeweils ca. 60% Ausbeute).

Die Rohprodukte sind mit geringen Mengen nicht identifizierbarer Nebenprodukte verunreinigt. Diese lassen sich dünnschichtchromatographisch jedoch weitgehend entfernen.

Die Verwendung von PDC (Pyridiniumdichromat), beim Umsatz säureempfindlicher Substrate häufig vorgezogen¹⁹⁴⁾, bringt in unserem



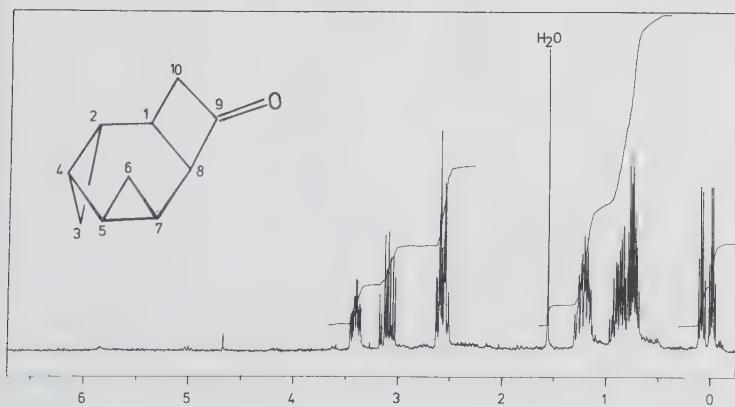
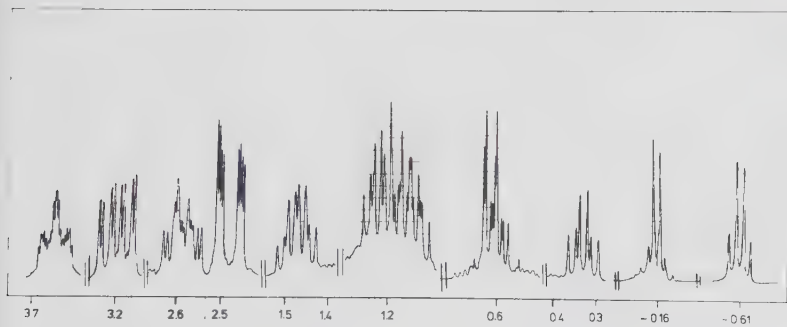
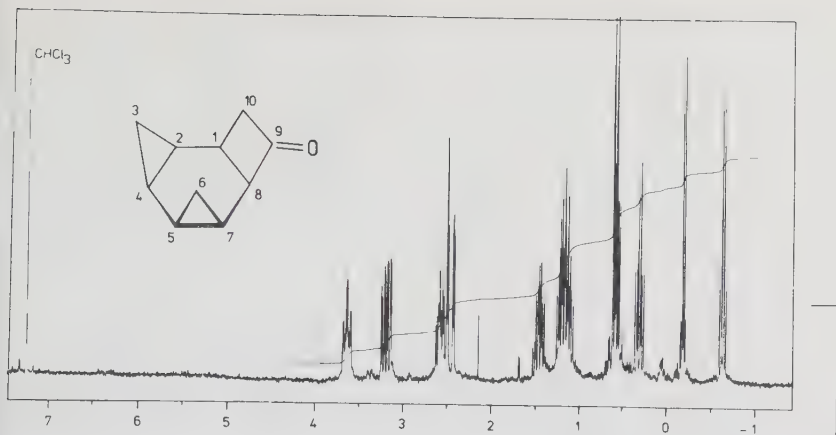
Fall keinerlei Vorteil. Noch nicht abgeklärt ist die Oxidation mit $\text{RuO}_2/\text{NaJO}_4$.

Die Prognose, daß der sterisch beengtere Alkohol **197** auch langsamer reagiert, ist nicht bestätigt. Wir haben keine unterschiedlichen Reaktionszeiten - wie etwa im Falle von **71a,b** - feststellen können. Nach maximal 1 h sind die Umsätze mit 1g Alkohol vollständig. Beide Ketone sind farblose, wenig geruchsintensive Öle, deren Strukturen vor allem durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bewiesen sind. Die IR-Spektren belegen wegen $\nu_{\text{CO}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ die Gegenwart von Cyclobutanonringen, während die Massenspektren über die Molekülpeaks ($M^+ = 148$) und den Zerfall (M^+ -Keten) die Strukturen weiter absichern.

6.1.4 Strukturen der Tris[2.1.1]- σ -homobenzole

Die Strukturen der Verbindungen **191**, **192**, **193**, **194**, **197**, **198**, **201**, **202**, und **30** wurden vor allem aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleitet. Dabei sind die Kopplungskonstanten der Protonen am Basissechsring charakteristisch für die syn- ($^3J = 7-9\text{Hz}$), bzw. anti-Anordnung ($^3J < 1.5\text{Hz}$) zweier benachbarter kleiner Ringe (vgl. Kap. 3.7).

Offen ist, ob sich aus den relativ zu Bishomobenzolen größeren 'syn'-Kopplungen (8-9 Hz gegenüber 7-8 Hz) eine weitergehende Aussage bezüglich der zugehörigen Diederwinkel und damit der Planarität des



oben und Mitte: Abb. 64: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz CDCl_3) von 30

$\delta = 3.65$	m	8-H	$\delta = 1.17$	m	2-H
3.20	ddd	10x-H	0.60	m	6x-H, 7-H
2.59	m	1-H	0.33	dt	3x-H
2.48	ddd	10n-H	-0.16	'q'	6n-H
1.48	m	4-H	-0.60	'q'	3n-H
1.23	m	5-H			

$$\begin{aligned} J_{10n,10x} &= 17.0; J_{1,8} = J_{7,8} \sim 10; J_{1,2} = J_{1,10x} = \\ J_{2,3x} &= J_{2,4} = J_{3x,4} = J_{4,5} = J_{5,6x} = J_{6x,7} = 9; \\ J_{3n,3x} &= 6.0; J_{2,3n} = J_{3n,4} = J_{6n,6x} = 5.5; J_{5,6n} = \\ J_{6n,7} &= 4; J_{1,10n} = 3.5; J_{8,10x} = 2.5; J_{8,10n} = 1.5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25.2 MHz)

δ	$J_{\text{C,H}}$	C	δ	$J_{\text{C,H}}$	C
210.2	-	9	9.6	161.8	4
52.6	132.4		6.4	161.0	6
	139.7	10	5.3	161.8	5
52.5	130.5	8	2.3	157/161	3
17.7	142.6	1	2.3	166.8	7
10.4	163.8	2			

unten:

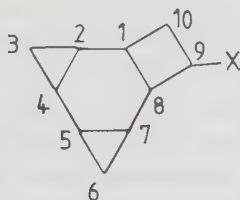
Abb. 65: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 191

$\delta = 3.42$	m	8-H	$\delta = 0.9$	m	7-H
3.11	ddd	10x-H	0.85	m	2-H
2.58	ddd	10n-H	0.76	m	3x-H
2.57	m	1-H	0.71	m	6x-H
1.25	m	4-H	0.08	q	6n-H
1.19	m	5-H	-0.01	q	3n-H

$$\begin{aligned} J_{10n,10x} &= 20; J_{1,10x} = 12, J_{1,8} = J_{5,6x} = \\ J_{5,7} &= J_{6x,7} = J_{7,8} = 9; J_{2,3x} \sim J_{2,4} \sim J_{3x,4} \\ &\sim 8; J_{1,10n} = 7.5; J_{2,3n} = J_{3n,3x} = J_{3n,4} = J_{5,6n} = \\ J_{6n,6x} &= J_{6n,7} = 5.5; J_{8,10x} = 4.5; J_{8,10n} = 2; \\ J_{4,5} &< 1; J_{1,2} < 1 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Sechsringes treffen läßt.

Der für $\theta=0^\circ$ geforderte Wert von 7.7 Hz wird allein für $J_{4,5}$ in 197 ideal erreicht ($J_{4,5} = 7.5$ Hz), wenn man von der nicht exakt bestimmbaren Kopplung $J_{1,2}$ in 201 (~ 8 Hz) einmal absieht. Aus Modellen ist nicht ersichtlich, daß die Winkel- oder Flexibilitätsverhältnisse sich gegenüber den cis-Bishomobenzolen so weit ändern, daß größere Kopplungskonstanten zu erwarten wären.



X = O
-OH
-OCH₃

		<u>192</u>	<u>201</u>	<u>30</u>	<u>191</u>	<u>197</u>	<u>193</u>	<u>194</u>	<u>198</u>	<u>202</u>	
δ	1	2.43	2.64	2.59	2.57	2.45	2.12	2.14	2.35	2.46	ppm
	2	1.42	1.15	1.17	0.85	0.60	0.64	0.60	0.80	0.60	
	3n	0.22	0.06	0.60	-0.01	0.13	0.08	0.11	0.08	0.13	
	3x	0.90	0.66	0.33	0.76	0.44	0.55	0.60	1.15	0.39	
	4	1.42	1.15	1.48	1.25	1.20	1.18	(1.03)	0.56	1.20	
	5	0.59	1.15	1.23	1.19	1.39	1.18	(1.18)	0.87	1.20	
	6n	0.22	0.06	0.16	0.08	0.04	0.48	0.60	0.11	0.06	
	6x	0.59	0.66	0.60	0.71	0.65	0.81	0.60	1.11	0.60	
	7	0.54	1.15	0.60	0.90	0.65	0.73	0.60	0.60	0.60	
	8	3.23	3.37	3.65	3.42	2.92	2.80	2.76	2.48	2.82	
	9	-	-	-	-	4.29	4.75	3.85	3.53	3.92	
	10n	2.67	2.56	2.48	2.58	1.20	1.53	1.63	1.96	1.20	
	10x	3.34	3.16	3.20	3.11	2.29	2.39	2.28	1.96	2.19	
J	1,2	0	8.0	9.0	0	9.0	0	<1	9.0	9.0	Hz
	4,5	0	<1	9.0	1.0	7.5	<1	<1.0	1.0	0	
	7,8	0.5	1	10.0	9.0	8-10	8.0	8.0	0	8.0	
	1,10n	4.5	2.5	3.5	7.5	10.0	8.0	9.0	7.0	2.0	
	1,10x	9.0	10.0	9.0	12.0	9.0	8.0	9.0	7.0	9.0	

Tab. 6.1

Daß die Konformation des Vierringes wiederum stark von den sterischen Gegebenheiten abhängt, läßt sich vor allem an den Kopplungskonstanten $J_{1,10n}$ zeigen (vgl. Kap. 3.7).

Bei den Ketonen 30 und 201 ist eine Drehung von C-9 nach innen möglich, da sich 10n-H und 3n-H auf diese Weise gegenseitig ausweichen. Dadurch wird der Winkel H1C1C10H10n kleiner, so daß Konstanten von 2-3.5 Hz resultieren.

Für die endo-substituierten Alkohole und Methyläther dürfte eine derartige Konformation weniger vorteilhaft sein, da die Substituenten auf 3n-H zubewegt werden oder auch die Nähe von 6n-H 'spüren'. In diesen Systemen (193, 194, 197, 198) bestimmt man dementsprechend $J_{1,10n}$ zu ca. 8 Hz. Beim Nebenprodukt 202 dürfte es sich demgemäß um den exo-Methyläther handeln ($J_{1,10n} = 2$ Hz).

In 30 liegt das 3n-H-Signal überraschend hoch (-0.6 ppm) gegenüber 6n-H (-0.16ppm). Diese Tatsache ist ebenfalls mit der Konformation des Vierringes erklärbar. Die nach innen gedrehte Carbonylgruppe bringt lediglich 3n-H unter ihren diamagnetisch anisotropen Einfluß, während 6n-H im wesentlichen die Anisotropie des benachbarten Dreiringes 'spürt'. Die Lage der endo-Protonen in den syn-, bzw. anti-ständigen Bicyclopropyleinheiten ist mit ca. 0 bis -0.2 ppm in guter Übereinstimmung mit den von ENGELHARDT und LÜTTKE angegebenen Daten für trans-Trishomobenzol und Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan¹⁹⁵).

6.2 Thermolysen der Tris-[2.1.1]- σ -homobenzole

6.2.1 Thermolyse von 30

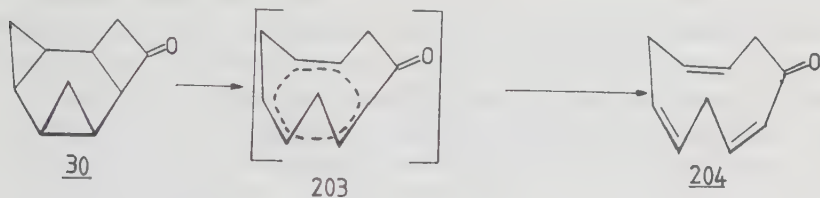
In Lösung beginnt die - einheitliche - Isomerisierung von 30 zu 204 ab ca. 130°C. Bei 150°C beträgt $t_{1/2} = 39.8$ min.

Im Temperaturbereich von 135-160°C ermittelt man die folgenden Aktivierungsparameter (k-Werte s. exp. Teil, S.267):

$$\begin{array}{ll} E_a = 33.38 \pm 0.33 \text{ kcal/mol} & \lg A = 13.78 \pm 0.17 \\ \Delta H^\ddagger = 32.69 \pm 0.31 \text{ kcal/mol} & \Delta S^\ddagger = 1.88 \pm 0.74 \text{ e.u.} \end{array}$$

Die Diskussion dieser Daten erfolgt in Kap. 6.2.3.

Auch bei der Gasphasenthermolyse (350°C, 0.1 Torr) entsteht nur 204. Damit sind unter diesen Bedingungen cis-trans-Isomerisierungen zu möglicherweise thermodynamisch stabileren Z,Z,E- oder E,E,Z-Cyclo-decatrienonen ausgeschlossen.



204 ist ein farbloses, bei -20°C in Lösung stabiles Öl. Seine Struktur ergibt sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten: Charakteristisch für das α,β -ungesättigte Keton sind die Carbonylbande im IR-Spektrum (1680 cm⁻¹) und die UV-Absorptionsmaxima von 228 nm ($\epsilon = 4920$) und 315 nm ($\epsilon = 85$). Im ¹H-NMR-Spektrum können die Signale

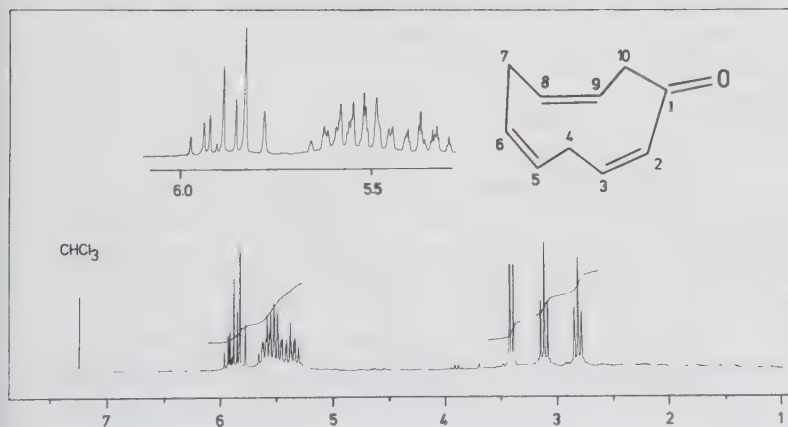


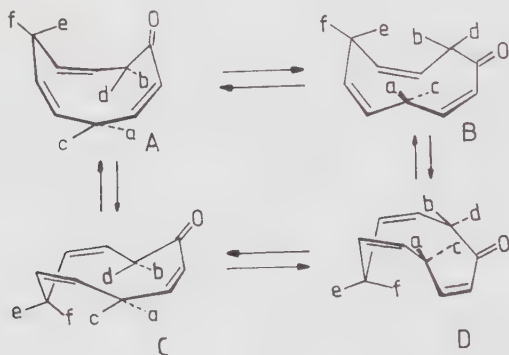
Abb. 66: ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃) von 204

$\delta = 5.90$	m	3-H	$\delta = 5.36$	m	9-H
5.81	br d	2-H	3.40	'd'	10-H
5.60	m	6-H	3.13	't'	4-H
5.55	m	8-H	2.83	't'	7-H
5.48	m	5-H			

$$J_{2,3} = 12.0; J_{5,6} = J_{8,9} = 11.0; J_{3,4} = J_{4,5} = J_{6,7} = J_{7,8} = J_{9,10} = 8; J_{2,4} \sim J_{4,6} \sim J_{5,7} \sim J_{7,9} \sim J_{8,10} \sim 1 \text{ Hz}$$

der Methylenprotonen durch Entkopplungsexperimente zugeordnet werden. So gelingt auch die Auflösung des relativ komplizierten, für die Olefine verantwortlichen Teilspektrums, dessen J-Werte von 11 bzw. 12 Hz die all-cis-Geometrie belegen.

Aus den nicht verbreiterten Signalen, d.h. der Ununterscheidbarkeit der einzelnen Methylenprotonen, folgt, daß 204 eine hohe konformative Beweglichkeit besitzen muß. Dies läßt sich am Modell nachvollziehen (Schema 6.1 zeigt Extrema der topologischen Vielfalt). Die quasi 'Kronen'-Konformation B, vgl. Cyclonona-1,4,7-trien¹⁹⁵, ist damit als Vorzugskonformation bei Raumtemperatur ausgeschlossen.



Schema 6.1

Das insgesamt recht komplizierte Massenspektrum von 204 erlaubt keinen Schluß auf einheitlich verlaufende Fragmentierung.

Die Massen 39, 77; 78, 79 sind im allgemeinen Indikatoren für Aromaten; $m/e = 27$ deutet auf terminale Vinylgruppen, $m/e = 41$ u.U. auf das Allylkation. Mit $m/e = 66$ und 82 könnten Cyclopentene angezeigt werden. Betrachtungen über Umlagerungs- und Zerfallsmechanismen wären rein spekulativ.

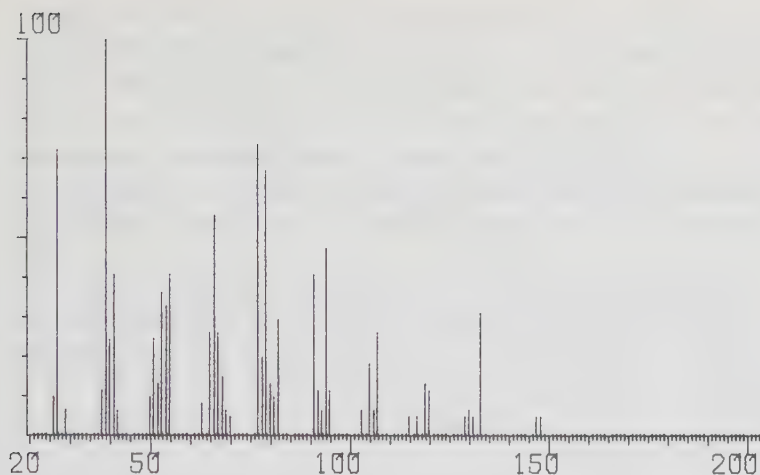


Abb. 67: Massenspektrum von 204

6.2.2 Thermolyse von 191

In Lösung (CCl_4) ist 191 bis 200°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur findet langsame, unspezifische Zersetzung statt.

In der Gasphase (0.01 Torr), im Temperaturbereich von $280 - 350^\circ\text{C}$, tritt hingegen Isomerisierung zu 205 ein. Daneben lässt sich - mittels GC-MS-Analyse - 204 in einem Anteil von ca. 6% nachweisen.

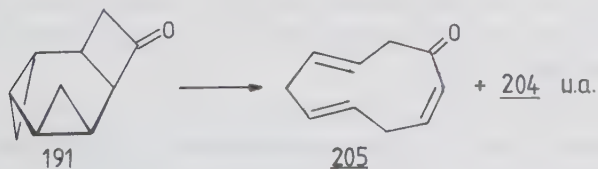


Abb. 155 (exp. Teil) zeigt die Ionenstromchromatogramme der bei 300°C , bzw. bei 350°C erhaltenen Thermolysate. Das Massenspektrum von peak Nr. 3 ist identisch mit demjenigen von 204. Zudem weisen die korrespondierenden ^1H -NMR-Spektren (Abb. 68) das für 204 typische Dublett bei 3.40 ppm auf, und im Gaschromatogramm werden identische Retentionszeiten ermittelt.

Die restlichen, ebenfalls in untergeordneter Menge entstehenden Produkte konnten nicht identifiziert werden. Laut Massenchromatogramm (Abb. 155) handelt es sich um Isomere von 205 ($M^+=148$). Aus Ketten oder CO-Abspaltung resultierende Produkte werden nicht gefunden.

Tab. 6.2 zeigt die -allerdings nicht immer reproduzierbare - prozentuale Zusammensetzung des Thermolysates, wie sie bei den verschiedenen Temperaturen mittels $^1\text{H-NMR}$ - (250 bzw. 360 MHz) und GC-MS-Analyse ermittelt wird.

	<u>191</u>	<u>205</u>	<u>204</u>	Rest
280°C	90%	10%	1%	1%
300°C	55%	39%	2%	4%
350°C	21%	64%	5%	10%

Tab. 6.2

Da 204 bei 350°C in der Gasphase weitestgehend stabil ist, muß man annehmen, daß die Restprodukte allein oder überwiegend aus 205 entstehen.

Noch nicht vollständig geklärt ist das Problem, ob 204 ebenfalls ein Folgeprodukt von 205 ist (Fall a), oder ob es direkt aus 191 gebildet wird (Fall b).

Diese Frage ließe sich durch Thermolyse von reinem 205 beantworten. Da dessen chromatographische Isolierung (GC, PSC) jedoch wegen zu hoher Polymerisationsempfindlichkeit nicht möglich war (die Gemische hingegen, bei -20°C in CCl_4 gelöst, enthalten 205 nach 5 Wochen noch zu etwa 50%, bezogen auf den Ausgangsanteil), wurde ein bei 330°C erhaltenes Thermolysat von 191 wiederholt bei 350°C thermolysiert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

Die - soweit möglich - quantitative Auswertung der Spektren läßt eine eindeutige Aussage nicht zu. Das Verhältnis von 204:205 ändert sich nach drei Thermolysen bei insgesamt abnehmendem 191 von ca. 1:9 auf ca. 1:4. Dieser letzte Wert ist aber faktisch kleiner, da 205 Folgereaktionen (u.a. teilweise Polymerisation) eingeht. Für den Fall a errechnet man (Tab. 6.2) unter Berücksichtigung totaler Stabilität von 204 ein Verhältnis 204:205 = 1:2.2 nach drei Thermolysen. Das experimentelle Ergebnis spricht daher eher für eine direkte Umwandlung von 191 in 204 (Fall b), da rechnerisch der Quotient

$\underline{204:205} = 1:7$ betragen sollte. Da jedoch die tatsächlichen Umsätze von 191 nicht ermittelbar waren, bzw. von Thermolyse zu Thermolyse keine konstante Änderung der Verhältnisse eintrat, sind die Abschätzungen wenig zuverlässig, und der Quotient $\underline{204:205}$ kann im Fall a experimentell kleiner als 1:2.2 werden.

Es läßt sich jedoch mit Sicherheit sagen, daß die Isomerisierung von 205 zu 204, wenn sie überhaupt eintritt, bei 350°C nicht effizient ist.

Bei höheren Temperaturen ($380\text{--}400^{\circ}\text{C}$) werden die Verhältnisse wegen des hohen Anteils an Polymeren ebenso unübersichtlich wie bei der Thermolyse in Lösung.

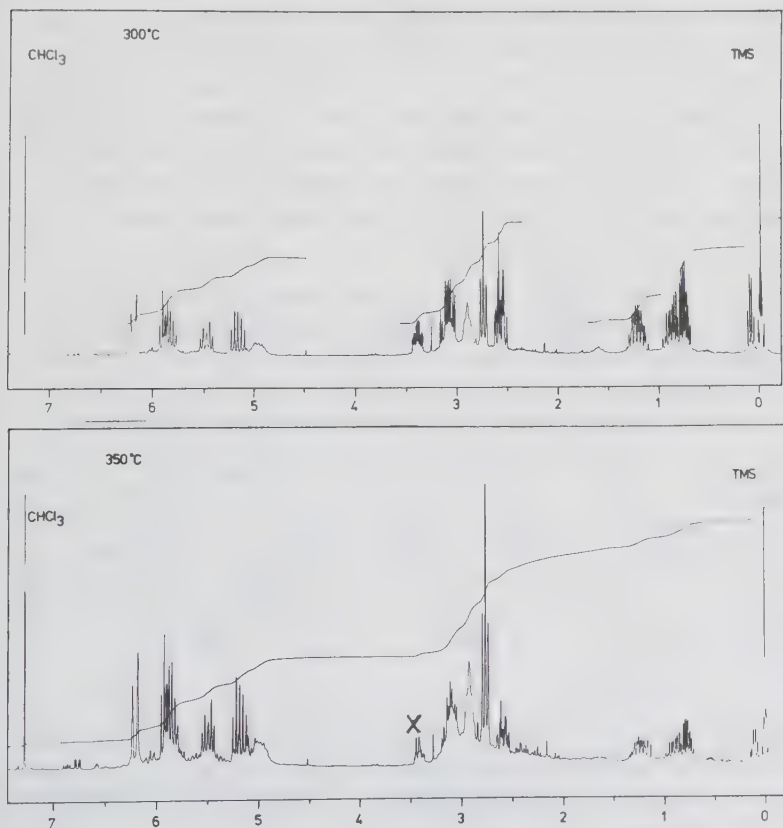


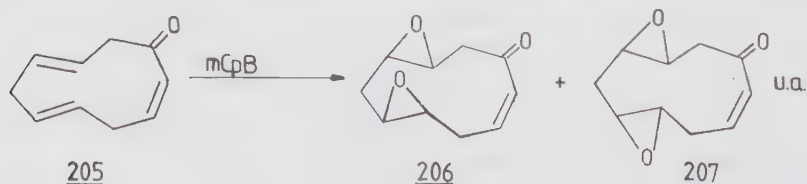
Abb. 68: ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, CDCl_3) der Thermolysate von 191
Oben: 300°C , Unten: 350°C . X: 10-H von 204 (d), Zuordnung s. S. 149.

6.2.2.1 Struktur von 205

Die Struktur von 205 ist ^1H -NMR-spektroskopisch abgeleitet (s.u.). Zudem zeigt das IR-Spektrum des Gemisches mit 191 eine deutliche, für α,β -ungesättigte Ketone typische Absorption bei 1680 cm^{-1} . Das durch GC-MS-Analyse gewonnene Massenspektrum von 205 ähnelt sehr stark demjenigen von 204, ist aber nicht mit ihm identisch (s. Abb.156, exp. Teil).

Weiterer Struktursicherung dient die Hydrierung des Thermolysates in äthanolischer Lösung über PtO_2 - wobei neben nicht identifizierten Produkten Cyclodecanon gas-chromatographisch nachgewiesen wird - und die Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure. Dabei wurde aus dem Produktgemisch, welches laut ^1H -NMR u.a. Lactone enthält, in ca. 15proz. Ausbeute das Diepoxidgemisch 206/207 (ca. 70:30) dünnschichtchromatographisch angereichert. Zusätzliche Versuche, 205 spezifisch umzusetzen, schlugen fehl. So konnte weder mit AgNO_3 noch mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein Komplex erzeugt werden. N-Phenyltriazolindion reagierte nahezu spontan mit 205, ohne daß ein definiertes Produkt entstanden wäre.

Temperaturabhängigen ^1H -NMR-Messungen mit 205 und 206 zufolge sind der E,E-Dien-, bzw. Epoxidteil gespannt. Das 7-H-Signal in 205 ist scharf und temperaturunabhängig. Die Signale der Methylenprotonen 4-H und 10-H hingegen sind bereits bei 25°C stark verbreitert, während sie bei 60°C noch gut aufgelöst sind und dementsprechend hohe Flexibilität dieses Molekülteiles ausweisen. Das olefinische Signal



5-H wird bei der niedrigeren Temperatur stärker verbreitert als 9-H. Hierfür ist wahrscheinlich der Enonteil verantwortlich. Er dürfte auch die trotz der sterischen Kompression hohe Verschiebung von 5-H und 9-H verursachen.

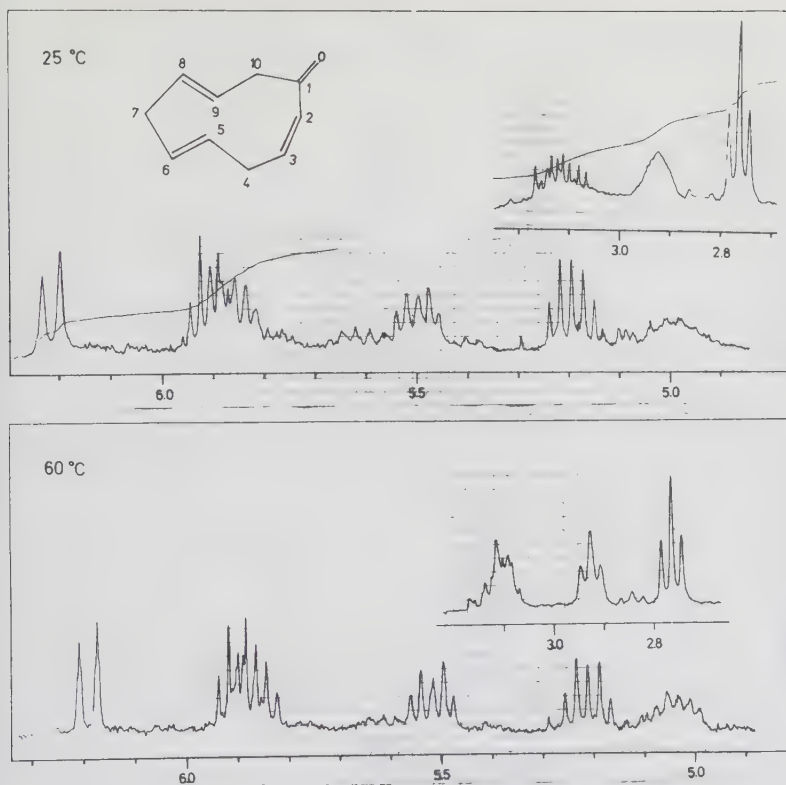


Abb. 69: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 205

Oben: 25°C, unten: 60°C

δ (60°C) = 6.19	br d	2-H	δ = 5.04	br m	5-H
5.90	m	3-H	3.11		10-H*
5.87	m	8-H	2.92	br t	4-H
5.52	dt	6-H	2.77	t	7-H
5.21	dt	9-H			

*wird durch ein Signal von 191 überdeckt

$$J_{2,3} = 12.5; J_{2,4} = 1.5; J_{3,4} = J_{4,5} = J_{6,7} = J_{9,10} = 7; J_{5,6} =$$

$$J_{8,9} = 16.5 \text{ Hz}$$

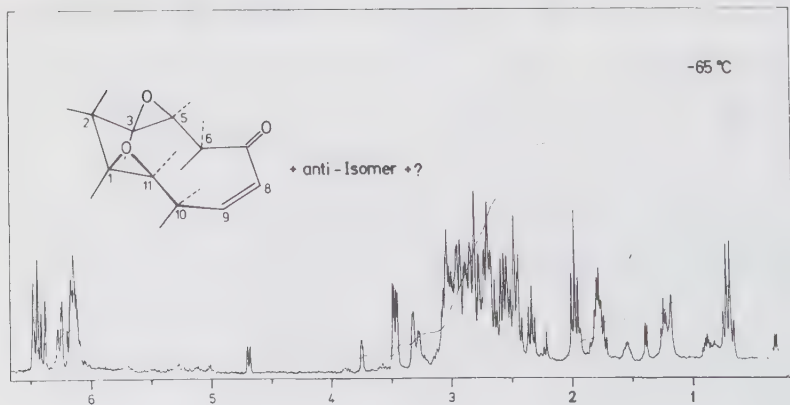
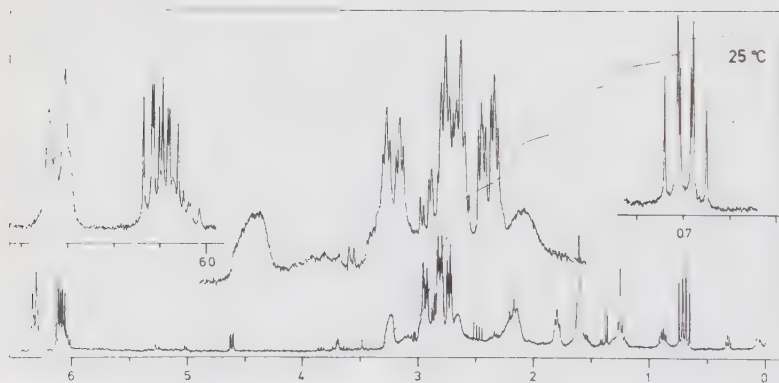
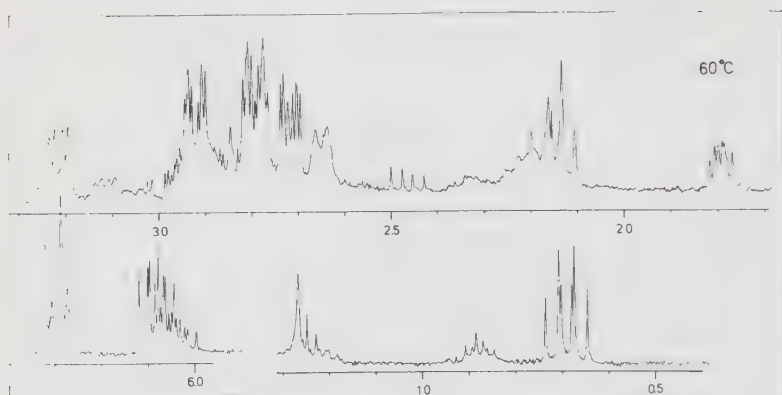


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektren (360 MHz, CDCl_3) von 206/207

oben: 60°C , Mitte: 25°C , unten: -65°C

<u>206</u> :	$\delta =$	6.28	d	8-H	$\delta =$	2.79	dt	2'-H
		6.09	m	9-H		2.71	dt	3(1)-H
		3.21	dd	6-H		2.65	br d	11-H
		2.92	m	1(3)-H		2.2	br m	3(3')-H
		2.9	m	10'(10)-H		2.13	t	6'-H
		2.8	m	5-H		0.69	td	2-H

$J_{8,9} = 12$, $J_{3,5} = J_{1,11} = 2.5$; $J_{5,6} = 5$; $J_{5,6'} = J_{3,4(4')} = J_{6,6'} = 10$; $J_{2,2'} = 12$; $J_{1,2} = J_{2,3} = 10$; $J_{1,2'} = J_{2',3} = 2.5$ Hz

Das Spektrum von 206 zeigt mehrere Signalverbreiterungen bei 25°C . Die Signale für 1-, 2- und 3-H bleiben dabei wiederum relativ scharf.

Bei -60°C sind die konformativen Prozesse offensichtlich eingefroren. Die scharfen Signale deuten auf 2 Konformere im Verhältnis 2:1 hin. Eine sichere Aussage ist jedoch wegen der Komplexität des Spektrums nicht möglich. Immerhin läßt sich sagen, daß 2-H nur als einfaches Signal auftritt, seine chemische Verschiebung muß daher in beiden Konformeren recht ähnlich sein. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Konformationsänderung in erster Linie der Enonteil betroffen ist.

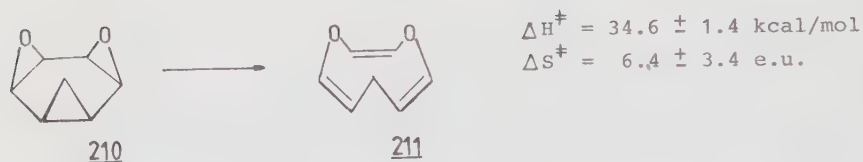
Stärkstes Indiz für die syn-Stereochemie der Oxiranringe ist die ungewöhnlich hohe Verschiebung von 2-H (0.69 ppm). Am Modell erkennt man, daß es genau zwischen den beiden Oxiranringen placiert sein muß, womit sich gleichzeitig die Kopplungskonstanten zu 1-H und 3-H verstehen lassen. (Der Anisotropieeffekt des Oxiranringes ist gut untersucht¹⁹⁶.)

Trotz Entkopplungsexperimenten sind nicht alle Signale identifizierbar.

6.2.3 Isomerisierungsmechanismen

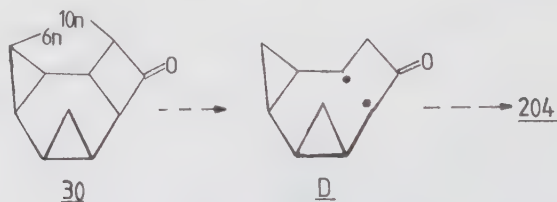
Die Umwandlung 30 $\longrightarrow$ 204, speziell ihre Aktivierungsbarriere, entspricht den Erwartungen: Aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien für die Reaktionen 208 $\longrightarrow$ 209 und 210 $\longrightarrow$ 211¹⁹⁷ ergibt sich für den Übergang von Bis- zu Trishomobenzolen das $\Delta H^\ddagger$ -Inkrement für den Cyclopropanring

zu 6.0 ± 1.4 kcal/mol. Übertragen auf den Übergang von 26 nach 30 erwartet man $\Delta H^\ddagger(\underline{30}) = 33.14 \pm 1.4$ kcal. Mit $\Delta H^\ddagger = 32.69$ kcal/mol liegt der experimentelle Wert innerhalb der inkrementellen Fehlergrenze.



Es besteht kaum Zweifel, daß die Reaktion 30 $\rightarrow$ 204 konzertiert über einen trishomobenzoiden Übergangszustand (203) verläuft. Die schwach positive Aktivierungsentropie ist dabei mit der Erwartung im Einklang, daß der Übergangszustand weniger starr ausgeprägt ist als das Edukt.

Die Abschätzung der Delokalisierungsenergie ist mit etlichen Schwächen behaftet. Mit der Annahme, daß zunächst die Bindung C-1 - C-8 unter Bildung eines Diradikales D mit einem potentiellen Aufwand von 52 kcal/mol gebrochen werden muß, ergibt sich nach großzügiger Subtraktion von 10 kcal/mol für freiwerdende Spannungsenergie* und maximal 5 kcal/mol für Cyclopropylmethylstabilisierung (s. Kap. 2.1) ein $\Delta H^\ddagger$ -Wert von ca. 37 kcal/mol. Die Differenz von 4.3 kcal/mol zum experimentellen Wert kann der unteren Grenze der Delokalisierungsenergie entsprechen.



* (i) R. SCHWESINGER¹⁹⁹⁾ hat für cis-Trishomobenzol 31 eine zusätzliche Spannungsenergie, d.h. ohne Berücksichtigung der Cyclopropananspannungen, von 9.4 kcal/mol abgeschätzt. Für 30 dürfte der entsprechende Wert ähnlich groß sein. (ii) Die tatsächlich freiwerdende zusätzliche Spannungsenergie ist sicherlich geringer als 10 kcal/mol; jedoch ist die Spannungsenthalpie für D nur schwer abschätzbar.

Am Modell erkennt man, daß in der Anfangsphase auf dem hypothetischen Weg von 30 nach D bei disrotatorischem Bindungsbruch 10n-H auf 6n-H zubewegt wird. Dieser stereoenergetische Nachteil ist bei gleichzeitiger Dehnung aller drei σ -Bindungen abgeschwächt. Daraus kann natürlich nicht geschlossen werden, daß alle Bindungen gleichmäßig gedehnt werden, vielmehr sollte auch hier das Bild kooperativer Bindungsspaltung¹⁹⁸⁾ gelten. Offen bleibt dabei die Frage, welche Bindung den Prozeß einleitet, denn da für cis-Trishomobenzol 31 eine niedrigere Aktivierungsbarriere als für 30 erwartet wird (s. Kap. 6.4), ist nicht auszuschließen, daß die Cyclopropanbindungen anfänglich stärker gedehnt sind als die Cyclobutanonbindung. Andererseits deutet die Voraussage der Aktivierungsenthalpie auf der Grundlage von 26 darauf hin, daß - wie für 26 angenommen - die (schwächere) Cyclobutanonbindung den Cycloreversionsprozeß einleitet.

Ebenfalls im Einklang mit den Erwartungen ist die gegenüber 30 höhere kinetische Stabilität von 191. Jedoch, verglichen mit dem noch hypothetischen 31 (vgl. Kap. 6.3) und dem bei 380-400°C öffnenden trans-Trishomobenzol 212 ($\Delta H^\ddagger = 41.38 \text{ kcal/mol}$)²⁰⁰⁾ ist der Unterschied geringer.



Zwar können wir $\Delta G_{191 \rightarrow 205}^\ddagger$ nur grob aus der Reaktionstemperatur abschätzen, gehen aber von 35-38 kcal/mol aus.

Aufschlußreich ist die hohe Stereospezifität, mit der 191 in das thermodynamisch sicher 'ungünstige' E,E,Z-Cyclodecatrienon übergeht*. Zwar entsteht auch das Z,Z,Z-Isomere 204, wir nehmen aber an, daß dieses direkt aus 191 entsteht, da sonst nicht erklärlich ist, weshalb nicht auch ein Z,Z,E-Produkt nachweisbar ist.

Damit erhebt sich die Frage: Sind 204 und 205 orbitalsymmetriekontrollierte Produkte?

* Thermodynamische Daten von Cyclodecatrienen, oder Cyclodecatrienonen sind nicht bekannt. Auch Cyclodecadiene wurden offenbar nicht vergleichend untersucht (vgl. Lit. 201). Bei Cyclodecenen weisen die trans-Verbindungen geringere Spannungsenergien als die cis-Isomeren auf²⁰²⁾. Es bleibt uns daher nur der Rückgriff auf an Modellen erhaltene Vorstellungen.

Eine Betrachtung an Trishomobenzolen (bzw. am Cyclohexangerüst²⁰³) zeigt, daß die erlaubten $[2s+2s+2s]$ -, bzw. $[2s+2a+2a]$ -Cycloreversionen nur über all-disrotatorische oder dis-, kon-, konrotatorische Prozesse erreichbar sind.

Tab. 6.3 entnimmt man unterschiedliche Öffnungsmodi und die zugehörigen Produkte. Die möglichen Orbitalüberlappungen sind dabei insofern reduziert, als die Bindung C-2 - C-3 stets cis-konfiguriert ist.

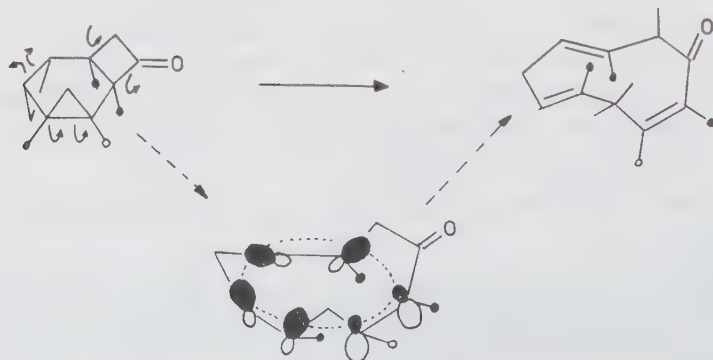
Die Produkte A (=205), B, C, D sind Konformationsisomere. Aus Dreidingmodellen wird anschaulich, daß A die größte Stabilität zukommt. Zu den Isomeren B, C, D gelangt man durch Drehen der beiden inneren Wasserstoffatome 5-H und 9-H nach außen, wobei mit jeweils stärker werdender Verdrehung die Spannung im Molekül wächst.

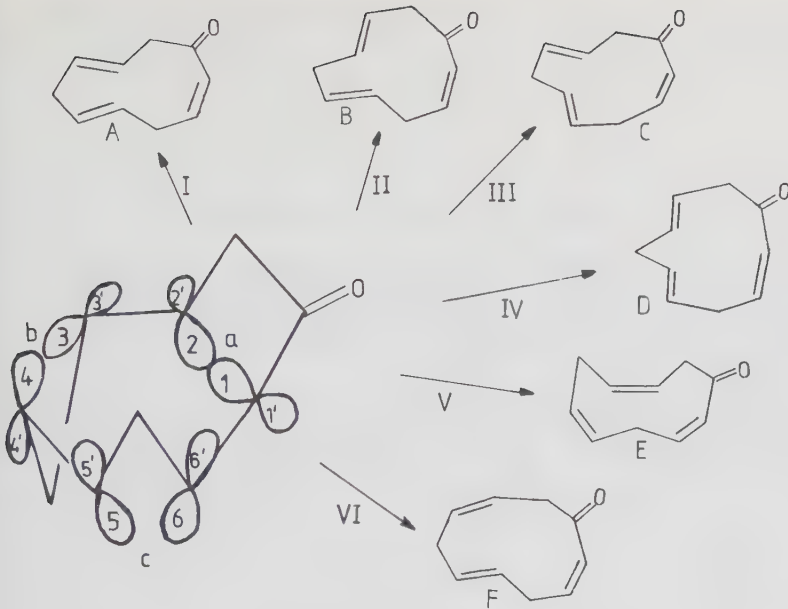
Wir favorisieren deshalb nicht den bisher für trans-Trishomobenzole postulierten all-disrotatorischen Prozeß²⁰⁴ zum instabilsten Konformeren D, sondern einen der dis-, kon-, kon-Wege. Dabei erhält I den besonderen Vorzug, weil er direkt zum stabilsten Konformeren führt.

Die all-dis-Öffnung findet - wenn überhaupt - nur in untergeordnetem Maße statt. Zur Ausbildung der π -Bindungen müssen mindestens zwei äußere, nicht in der C-C-Bindungsline liegende, Orbitalhälften primär beteiligt sein, was aus stereoelektronischen Gründen unökonomisch ist.

Die direkte Bildung des Z,E,Z-Isomeren F ist 'symmetrie-verbotten'. Soweit ausgeschlossen ist, daß F zu E oder gar A isomerisiert, wird die Theorie in der Praxis bestätigt.

Die Interpretation der Isomerisierung 191 $\longrightarrow$ 205 geht also dahin, daß unter dem Zwang stereoelektronischer Gegebenheiten die dis-, kon-, kon-Öffnung bevorzugt wird.





Weg	Überlappungen	Modus			Produkt
		a	b	c	
I	1,6; 2,3; 4,5	kon 2s	dis 2s	kon 2s	A = <u>205</u>
II	1,6; 2,3; 4,5	dis 2s	kon 2s	kon 2s	B
III	1,6; 2,3; 4,5	kon 2s	kon 2s	dis 2s	C
IV	1,6; 2,3; 4,5	dis 2s	dis 2s	dis 2s	D
V	1,6; 2',3; 4',5	dis 2a	dis 2a	dis 2s	E = <u>204</u>
VI	1,6; 2',3; 4,5	dis 2a	dis 2s	kon 2s	F

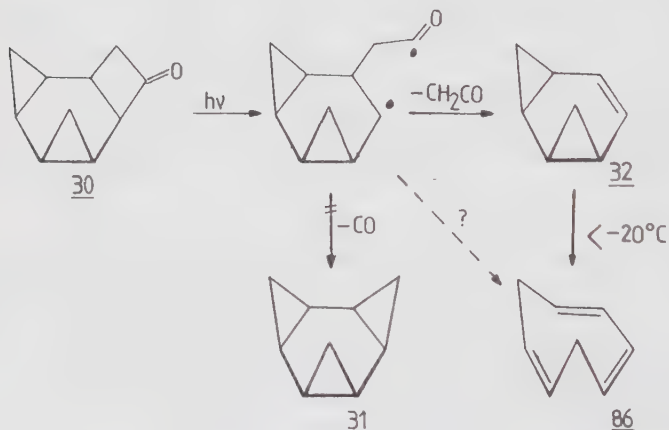
Tab. 6.3

Damit läßt sich ein trishomoaromatischer Übergangszustand mit genügender Überlappung der potentiellen sp^2 -Zentren postulieren; dieser wird aber sehr viel später auf der Reaktionskoordinaten zu finden sein, als beispielsweise derjenige der Reaktion 30 → 204.

6.3 Photolyse von 30; Nachweis von Bis-[1.1]- σ -homobenzol

Die Photolyseerfahrungen mit 23 und insbesondere mit 26 ließen die Hoffnung berechtigt erscheinen, durch Belichtung von 30 Decarbonylierung - wenn auch in geringer Ausbeute - zum immer noch unbekannten Tris-[1.1.1]- σ -homobenzol 31 zu erreichen.

Es war allerdings von vornherein abzusehen, daß als vorherrschende Reaktion Ketenabspaltung zum ebenfalls lange gesuchten 32 stattfinden würde.



Die verschiedensten Erfahrungen beim Versuch der Synthese von 32²⁰⁵⁾ und die Abschätzung der Aktivierungsenthalpie für dessen Cycloreversion ($E_a = 19.4^{205a)}$ bis 23²⁰⁶⁾ kcal/mol) ließen das Arbeiten bei tiefer Temperatur angezeigt erscheinen.

In der Tat läßt sich 32 wenigstens ^1H -NMR-spektroskopisch identifizieren, wenn man eine Lösung von 30 (0.2 m) in d_8 -Toluol oder $CDCl_3$ bei $-60^\circ C$ im NMR-Rohr (Pyrex-Filter) bestrahlt und anschließend ebenfalls bei $-60^\circ C$ ein ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) aufnimmt. Deutlich sichtbar werden die olefinischen Protonen bei $\delta = 6.1$ ppm (AA'-Teil

eines AA'XX'-Teilspektrums) und die bei hohem Feld erwarteten Cyclopropanwasserstoffe ($\delta = -0.57$ ppm, q). Die restlichen Signale sind nicht genau erkennbar, da sie mit denjenigen des Eduktes mehr oder weniger zusammenfallen.

Beweisend für das Vorliegen von 32 ist das völlige Verschwinden der Signale beim Erwärmen der Photolyselösung auf 27°C (5 min) und das gleichzeitige Erscheinen des Spektrums von 86.

Die Bildung von 31 (Ausbeuten $> 3\%$) kann hingegen ausgeschlossen werden, denn beim Erwärmen einer bestrahlten Lösung von 30 (ca. 90% Umsatz) auf 100°C (30 min) treten die prinzipiell gut unterscheidbaren Signale des 1,4,7-Cyclononatriens nicht auf.

Das Ausbleiben der Decarboxylierung in einem nachweisbaren Ausmaß hat wahrscheinlich vor allem sterische Gründe. Der Ringschluß (C-10-C-8) ist nur dadurch erreichbar, daß 10n-H nach innen gedreht und dadurch aber dem sterischen Druck von 6n-H ausgesetzt wird. Diesem Druck wird eher durch Abspaltung von Keten nachgegeben. Möglicherweise ließe sich das Problem durch Bestrahlen bei höherer Temperatur umgehen. Bei der erwarteten Thermolabilität von 31 ist eine solche Alternative jedoch nicht sinnvoll.

Die hohe kinetische Labilität von 32 macht dessen Isolierung aus den Photolyselösungen so gut wie unmöglich; deshalb wurde eine Halbwertszeit der Reaktion 32 $\rightarrow$ 86 direkt mit dem Photolysat und hier über die Abnahme des Quartetts bei $\delta = -0.57$ ppm bestimmt.

Bei -22°C beträgt $t_{1/2} = 36 \pm 4$ min. Das entspricht einer freien Aktivierungsenergie von 18.6 ± 0.2 kcal/mol. Die Entropie des Prozesses sollte negativ sein (für Ditosylbenzoldiimin²⁰⁷) beträgt $\Delta S^{\ddagger} = -7.4 \pm 1.3$ kcal/mol; für 26 erhielten wir -7.53 ± 0.89 kcal/mol).

Mit den angenommenen Grenzen $\Delta S^{\ddagger} = -10$ bis 0 e.u. schätzt man dann $\Delta H^{\ddagger}$ auf 16.1-18.6 kcal/mol.

Bei Extrapolation auf den für die Umlagerung der Bis-[2.1]- σ -homobenzole relevanten Temperaturbereich erhält man für 140°C folgende Werte, wenn man eine Änderung von $\Delta H^{\ddagger}$ mit der Temperatur vernachlässigt:

$$\Delta S^{\ddagger} = -10 \text{ e.u.}; \Delta H^{\ddagger} = 16.1 \text{ kcal/mol}, \Delta G_{140^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 20.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -5 \text{ e.u.}; \Delta H^{\ddagger} = 17.3 \text{ kcal/mol}, \Delta G_{140^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 20.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 0 \text{ e.u.}; \Delta H^{\ddagger} = 18.6 \text{ kcal/mol}, \Delta G_{140^{\circ}\text{C}}^{\ddagger} = 18.6 \text{ kcal/mol}$$

Es ist noch nicht klar, ob die hohe kinetische Labilität von 32 auch dafür verantwortlich ist, daß nach 48 h Bestrahlung unter vorstehenden

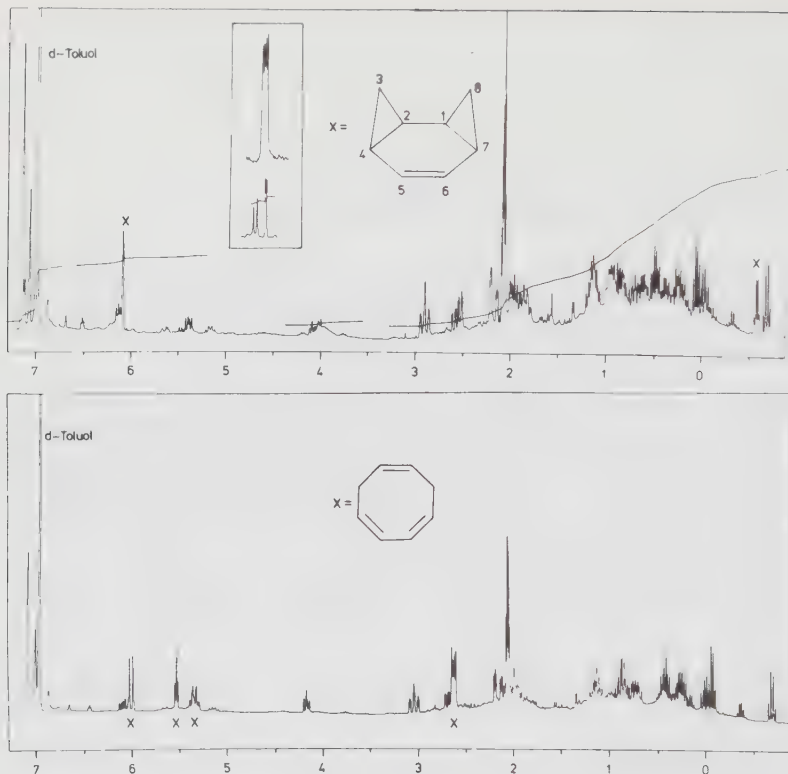


Abb. 71

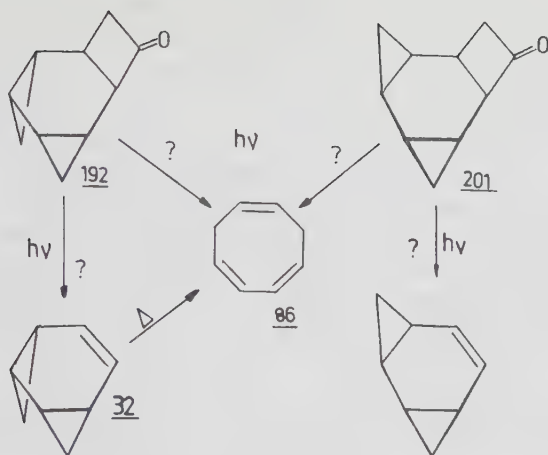
oben: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d_8 -Toluol) einer photolysierten Lösung von **30** (12 h bei -60°C , Meßtemperatur: -60°C)

$\delta = 6.1$ (5,6-H); -0.57 (3n, 8n-H)

Ausschnitt (entstammt einer anderen Probe): Kinetik in CDCl_3/d_8 -Toluol (1:1). Nach 12 min bei -22°C , Meßtemperatur: -60°C , und Dehnung des Olefinsignales.

unten: obige Lösung, nach 4 h Stehen bei -22°C , Meßtemperatur: -60°C

Bedingungen bereits ein ca. 10proz. Anteil an **86** sichtbar wird, auch wenn die Probe bei -60°C gehalten wird, oder ob zu einem gewissen Anteil auch direkter Zerfall des 'Diradikals' **D** in Keten und **86** eintritt. In diesem photochemischen Zusammenhang wäre die Belichtung von **192** und **201** interessant. Hier sollte eine bessere Überlappung mit den WALSH-Orbitalen möglich sein, so daß der bei -60°C erhaltene Anteil an **86** steigen müßte. Der Vergleich von **30** mit **192** bzw. **201** entspräche demjenigen des Ketonpaares **23/26**.



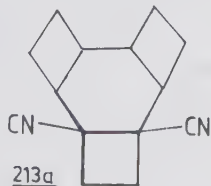
6.4 Einfluß des Cyclobutanonringes auf die cis-trishomobenzoide Cycloreversion; Abschätzung von $\Delta G^\ddagger$ für 31

Die kinetischen Parameter der σ -Homobenzole 30, 98, 26 und 32 gestatten es, den Einfluß des Vierringes auf die Aktivierungsbarriere der Cycloreversion einzugrenzen:

Mit dem Bereich $\Delta H^\ddagger = 16.1-18.6$ kcal/mol für 32 bedeutet die 'Addition' eines Vierringes eine Zunahme in $\Delta H^\ddagger$ von ca. 15 kcal/mol; wird ein Dreiring 'substituiert', müssen ca. 10kcal mehr aufgewendet werden. Mit diesen grob additiven Inkrementen gelangen wir für das Bis-[2.2]- σ -homobenzol 27 in die über die Thermolysetemperatur abgeschätzte Größenordnung ($28+10=38$).

Für das Tris-[2.2.2]- σ -homobenzol¹¹⁾ scheint fraglich, ob das volle Inkrement von 15 kcal auf 27 angewendet werden sollte, denn obwohl alle drei Vierringe in 213 laut Modell eine Konformation wählen können, in der die Wasserstoffatome sich maximal ausweichen*, ist die

* Die jüngst durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von 213a zeigt, daß die Methylengruppen der Cyclobutanringe gegeneinander versetzt sind.²⁰⁸⁾



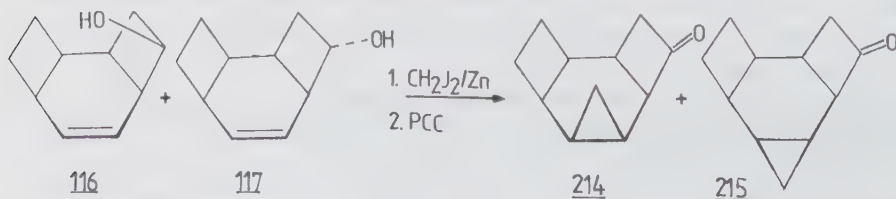
	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger_{-22^\circ\text{C}}$	$\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}}$	$\Delta G^\ddagger_{140^\circ\text{C}}$	$\Delta S^\ddagger$
 <u>31</u>	(21.5)	(21.5)	(21.5)	(21.5)	(0)
 <u>32</u>	(16.1-18.6)	18.6 $\pm$ 0.2	(20)	(18.6-20.3)	(-10-0)
 <u>98</u>	(ca. 28)	-	-	31.1	-
 <u>26</u>	27.14 $\pm$ 0.36	29.03	29.4	30.3	-7.53 $\pm$ 0.89
 <u>30</u>	32.69 $\pm$ 0.31	32.2	32.1	31.9	1.88 $\pm$ 0.74
 <u>27</u>	(38)	-	-	(41?)(38-43)	-
 <u>213</u>	(53)	-	-	(50)	-
 <u>214</u>	(44)	-	-	(45)	-

Tab. 6.4: Gemessene und abgeschätzte (in Klammern) Aktivierungsparameter von Bis- und Tris- σ -homobenzolen

residuelle H-H-Wechselwirkung sicherlich recht groß. Die Voraussage ist begründet, daß für 213 gute Chancen einer [2+2+2]-Cycloreversion bestehen, während die Einführung einer Ketogruppe bereits vornehmlich zu Ketenabspaltung führen könnte.

Mit dem $\Delta H^\ddagger$ -Inkrement von 6 kcal/mol für eine Cyclopropangruppe läßt sich auch für 214 noch teilweise Cycloreversion vorhersagen*.

* 214 wäre darüberhinaus sicherlich zur photochemischen Darstellung von 98 geeignet (Ketenabspaltung). Vorversuche zur Synthese von 214 wurden vorläufig eingestellt. Über Simmons-Smith-Cyclopropanierung des Gemisches 116/117 und



Allerdings befindet man sich mit dieser Substanz sicher schon in dem Bereich, wo externe Bindungsspaltung wichtig wird. Mit dem gleichen Inkrement wird, ausgehend von 32, eine Aktivierungsenthalpie von 22-24.6 kcal/mol für 31 extrapoliert. Dies entspricht sehr gut dem Bereich, der von de MEIJERE et al.²⁰⁹⁾ aus dem Vergleich von Diademan und Homodiademan angenommen wurde. In jener Arbeit wird gefolgert, daß 31 bei Raumtemperatur isolierbar sei.

Eine andere Betrachtungsweise jedoch führt zu einem niedrigeren $\Delta H^\ddagger$ -Wert: Die Differenz von $\Delta G_{-22^\circ\text{C}}^\ddagger$ zwischen 30 und 26 beträgt 3.2 kcal/mol. Addiert man diesen Betrag zu $\Delta G_{-22^\circ\text{C}}^\ddagger$ von 32, dann erhält man für 31 einen Wert von 21.7 kcal/mol. Nimmt man zusätzlich - durch Vergleich mit 30 - an, daß $\Delta S^\ddagger$ nicht sehr verschieden von 0 e.u. ist, vielleicht sogar schwach negativ, dann wird $\Delta H^\ddagger$ ebenfalls

... anschließende Oxidation mit PCC gelangten wir zu einem dünnschichtchromatographisch untrennbaren 2:1 Gemisch mit dem anti-Isomeren 215. Dieser, aus dem $^1\text{H-NMR}$ (Abb. 72) geschlossenen Tatsache, und der Ausbeute von 10% Gemisch entnimmt man sterische Komplikationen bei der Cyclopropanierung. Eine Optimierung der Synthese ist geplant.

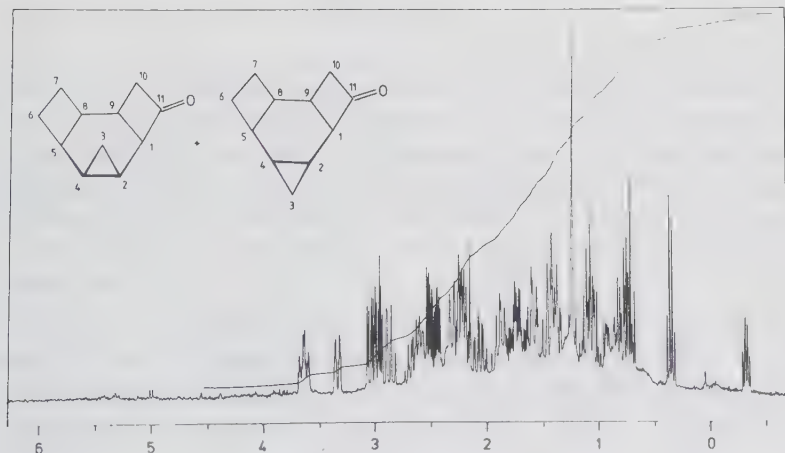


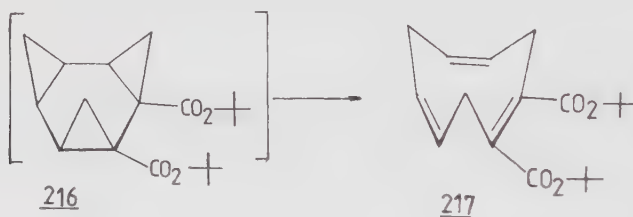
Abb. 72: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches von 214 und 215

<u>214</u> :	δ (ppm) = 3.64	m	1-H	<u>215</u> :	δ = 3.33	m	1-H
	2.98	ddd	10x-H		-0.33	g	3-H
	2.47	m	10n-H				
	0.36	g	3-H				

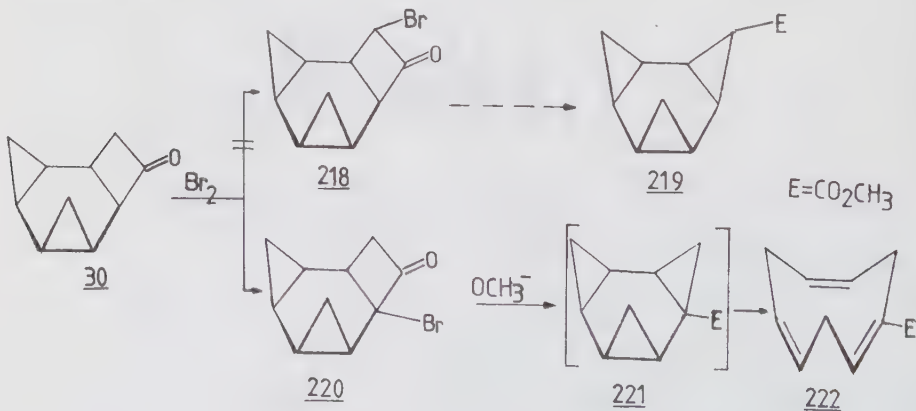
ca. 21.5 kcal/mol betragen. Diese Betrachtungsweise hat den Vorteil, daß sie die Gesamtstruktur von 31 besser berücksichtigt - und das heißt vor allem die H/H-Wechselwirkungen - als dies mit Diademan oder Homodiademan geleistet werden kann.

Zu $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 21.5$ kcal/mol korrespondiert eine Halbwertszeit von 10.7 min. Versuche zur Darstellung von 31 sollten daher unter 0°C ($t_{1/2} = 5$ h) durchgeführt werden.

Erfahrungen mit einem carbocyclischen, am Basissechsring substituierten Trishomobenzol stammen von WHITLOCK und SCHATZ²¹⁰). Aus ihren Angaben zum Zerfall des nicht isolierten Diesters 216 errechnet man $\Delta G_{8^\circ\text{C}}^\ddagger = 20.4$ kcal/mol.



In diesem Zusammenhang war geplant, das Keton 30 zu 218 zu bromieren und nach FAVORSKI zum 'stabilisierten' 219 zu überführen. Die Bromierung erfolgt jedoch nur am Basissechsring zu 220. Dessen Umsetzung mit Na-Methylat bei 25°C führt direkt zum Carbomethoxycyclononatrien 222, ohne daß die - wahrscheinliche - Zwischenstufe 221 nachgewiesen werden kann²¹¹).



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich Cyclopropane wesentlich effizienter an einer homobenzoiden, cyclischen Elektronendelokalisierung beteiligen als Cyclobutane.

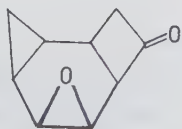
Der Anstieg der Aktivierungsenergie von rund 10 kcal/mol beim Austausch eines Dreiringes gegen einen Vierring kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Vierringbindung auf Grund ihres geringeren 'bent-bond'-Charakters stärker gedehnt und die beteiligten C-Zentren um einen größeren Betrag gedreht werden müssen, um eine Überlappung mit benachbarten Zentren zu erreichen. Dabei sind aber die Gesamtenergieänderungen des Moleküls zu berücksichtigen, und erst detaillierte Rechnungen werden zeigen können, wie diese von der Reaktionskoordinate abhängen. Aus der 'Steilheit der Aktivierungsberge' sollten dann Rückschlüsse auf die erforderliche Bindungsdehnung möglich sein.

Für 31 sind Berechnungen nach der MINDO/3-Methode durchgeführt worden. Danach wird für den Übergangszustand eine Dehnung der Cyclopropan-C-C-Bindung auf 1.9 Å vorgeschlagen²¹²⁾.

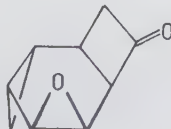
7. Mono-oxa-tris-[2.1.1]- σ -homobenzole

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, haben in den letzten Jahren besonders die Hetero-tris- σ -homobenzole starke Beachtung gefunden. Vor allem das Benzoltrioxid war und ist nicht nur wegen seiner $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Isomerisierung zum all-cis-Trioxonin, sondern allgemein wegen seiner chemischen Variationsfähigkeit interessant²¹³⁾. Als eindrucksvolle Beispiele seien hier die Synthese des Streptamins und die des Benzoltriimins genannt²¹⁴⁾.

Oxa-[2.1.1]- σ -homobenzole sollen zunächst vorwiegend zum Studium der Grenzen der $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Isomerisierung dargestellt werden. Den Mono-oxa-Verbindungen 223 und 224 wäre dabei aufgrund der Erfahrungen mit 30 und 191 eine Schlüsselrolle zuzuschreiben.



223

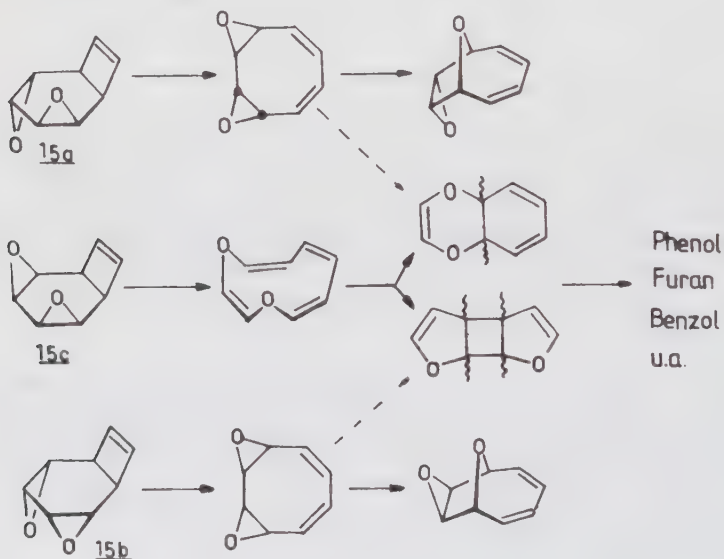


224

Nach unseren inkrementellen Abschätzungen (s. S.159) läßt 223 eine ähnliche Reaktivität wie Benzoltrioxid erwarten ($\Delta H^\ddagger = 41.21 \pm 1.48$ kcal/mol)²¹⁵). Abschätzungen für 224 gestalten sich schwieriger, da für trans-Systeme nur von 212 Aktivierungsparameter zur Verfügung stehen (s. S. 153). Davon ausgehend ist anzunehmen, daß $\Delta H^\ddagger \sim 50$ kcal/mol beträgt, womit nicht auszuschließen ist, daß externe Bindungsspaltung (Ketenabspaltung) vorrangig wird.

Ylidische Zwischenstufen²¹⁶) sind in beiden Fällen kaum zu erwarten, da die Oxiran-C-C-Bindung nicht genügend aktiviert ist.

Die Schlüsselposition von 223 und 224 ergibt sich auch daraus, daß die von M. MAAS thermolysierten Bis-oxa-trans-[2.1.1]- σ -homobenzole 15a und 15b keinen Hinweis auf eine $[3\sigma-3\pi]$ -Isomerisierung gegeben haben²¹⁷). Vielmehr steht hier die Öffnung des Cyclobutenringes mit anschließender [1,5]-Wanderung eines Sauerstoffatoms im Vordergrund. Indes, für 15c muß die Cycloreversion in Betracht gezogen werden²¹⁷).



Es sind Bestrebungen im Gang, die Cyclobutenpartialstrukturen in Cyclobutanone zu überführen, um damit eher stabile Primärprodukte zu erhalten²¹⁸).

Im folgenden wird nun über erste Ergebnisse zur Darstellung von 223 und 224 berichtet.

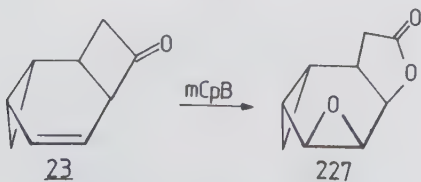
6.5.1 Versuch zur Darstellung von 223 und 224

Da bei direktem Umsatz des Ketons 23 mit mCpB auch in Gegenwart von Na_2CO_3 als heterogenem Puffer stets Baeyer-Villiger-Oxidation konkurrierte*, sind wir auf die Epoxidation der Alkohole 112 bzw. 114 ausgewichen, mit dem Ziel, die Ketofunktion wie in 203 und 30 durch nachträgliche Oxidation einzuführen.

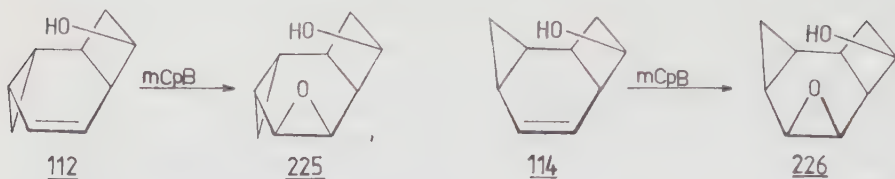
Der syn-dirigierende Effekt der Hydroxyl-Gruppe ist seit den Arbeiten von HENBEST et al. über die Epoxidation von Allylalkoholen bekannt²¹⁹⁾. Er wird als sehr viel stärker gegenüber demjenigen von Carboxyl- oder Carboxymethylgruppen beschrieben²²⁰⁾ und ist inzwischen für 'ferngesteuerte Epoxidationen' an Steroiden ausgenutzt worden²²¹⁾.

In der Tat erhält man im Zweiphasensystem ($\text{mCpB}, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) spezifisch die syn-Epoxide 225 und 226. Unter der Voraussetzung, daß die 3-Chlorbenzoesäure auf extraktivem Wege (mit NaHCO_3) vollständig entfernt wird, kristallisiert 225 dabei bereits in einer Reinheit von > 96% aus. Die Ausbeute beträgt dann 72%. 226 wird erst nach dünn-schichtchromatographischer Trennung von nicht identifizierten Nebenprodukten und Polymeren erhalten. Die notwendige Plattenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2 -Äther=15:1, R_f (226) = 0.3) kann jedoch teilweise Zerstörung von 226 bewirken, so daß die Ausbeuten nicht voll

* Die Produktgemische ließen sich chromatographisch nicht trennen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich wird stets das Lacton 227 sichtbar. Dieses entsteht bei der Verwendung von 2 Äquivalenten mCpB in ca. 80proz. Ausbeute neben weiteren, nicht identifizierten Substanzen. Der Versuch einer Trennung des Gemisches ($^1\text{H-NMR}$ -, IR-Spektrum, s. exp. Teil, S.279) blieb erfolglos.

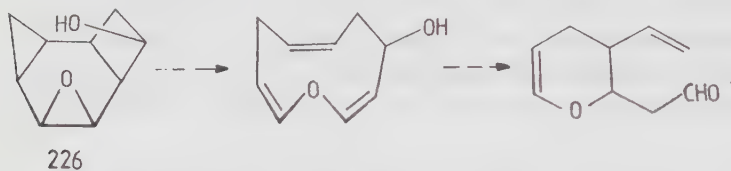


reproduzierbar sind. Sie betragen zwischen 5 und 40%.

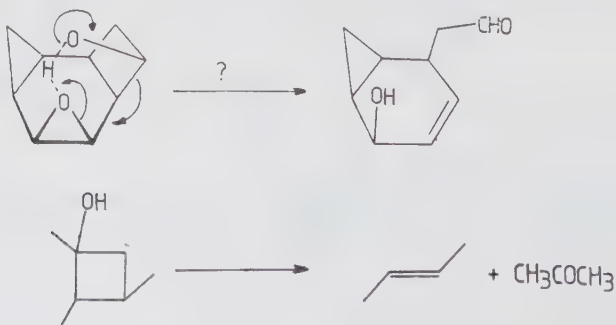


Die endgültige Reinigung beider Epoxialkohole erfolgt durch Sublimation ($80^{\circ}C/20$ Torr).

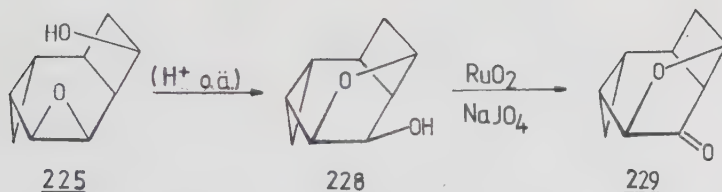
Für Thermolysestudien waren 225 und 226 als potentielle Vorläufer von Cope-Substraten von vornherein wenig geeignet.



Erste Versuche mit 226 (CCl_4 -Lösung, $220^{\circ}C$) geben keinen Hinweis auf vorstehenden Prozeß. ^1H -NMR-spektroskopisch wird vielmehr auf alleinige Öffnung von Oxiran- und Cyclobutanring geschlossen (aldehydisches Triplett, $J=1.5$ Hz; zwei olefinische Multipletts (ddd), $J=10$ und 1.5 Hz). Eine solche Öffnung, für die wir auch für 225 (Gasphase, $400^{\circ}C$; in Lösung bisher nicht durchgeführt) Hinweise haben, wird sehr wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbildung zwischen dem Oxiran-Sauerstoff und dem Hydroxyl-Wasserstoff begünstigt. (Die Thermolyse des 1,2,3-Trimethylcyclobutanols erfolgt in der Gasphase bei $585^{\circ}C$ ²²²). Wir haben diese ersten Befunde nicht weiter verfolgt; sie unterstreichen aber noch einmal die Vorteile der Ketogruppe.



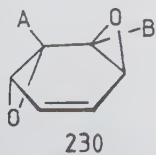
Versucht man, 225 durch Sublimation von 3-Chlorbenzoesäure zu trennen, dann scheidet sich ausnahmslos 228 am Kühlfinger ab (ein entsprechendes Umlagerungsprodukt von 226 wurde bisher nicht beobachtet). Diese katalysierte Umwandlung herrscht auch bei den Versuchen zur Oxidation von 225 mit PCC oder $\text{RuO}_2/\text{Na}_2\text{JO}_4$ vor: Mit PCC reagiert 225 schnell (3 min) nicht zum Keton 224, sondern - bei weitgehender Polymerisation - zu 228 (ca. 10%).



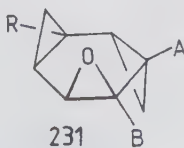
Mit $\text{RuO}_2/\text{Na}_2\text{JO}_4$ ist die Polymerenbildung nicht so stark. Wir isolierten ein Gemisch aus 228 und einem weiteren Produkt, welches laut IR- ($\nu_{\text{CO}} = 1750 \text{ cm}^{-1}$) und ^1H -NMR-Spektrum (Entkopplungsversuche wurden durchgeführt) 229 sein dürfte (s. exp. Teil, S. 282). Bei der separat durchgeführten Oxidation von 228 mit $\text{RuO}_2/\text{Na}_2\text{JO}_4$ finden sich im Rohprodukt hauptsächlich die Signale von 229. Bis jetzt ist uns allerdings dessen Reindarstellung noch nicht gelungen, weitere Versuche dazu sind in Arbeit.

Gleiche Oxidationsversuche mit 226 ergeben nur polymeres Material.

Die Strukturen von 225 und 226 gründen sich auf den üblichen Daten. Bemerkenswert groß ist $J_{4,5} = 2.5 \text{ Hz}$ für 225. Gemäß dem am Modell vermessenen Diederwinkel von $\theta = \text{ca. } 60^\circ$ berechnet man mit der Gleichung von TORI²²³⁾ ($J = 5.1 \cos^2 \theta$) 1.3 Hz. Einen entsprechenden Wert findet man in den Spektren von 230 und 231²²⁴⁾. Derjenige für 225 ist deshalb nicht erklärlich. Für eine cis-Kopplung erscheint er andererseits zu niedrig, zudem wäre dann $J_{7,8} = 4 \text{ Hz}$ wesentlich zu hoch für eine trans-Kopplung.



$$J_{AB} = 1.7 \text{ Hz}$$



$$J_{AB} = 1.4 \text{ Hz}$$

Die Kopplungen von 3 und 4 Hz sind eindeutig cis-Kopplungen, wobei für $J_{1,2}$ vor allem in 226 eine Drehung der OH-Gruppe nach außen und damit evtl. verbundene Vergrößerung des Winkels $H1C1C2H2$ berücksichtigt werden muß.

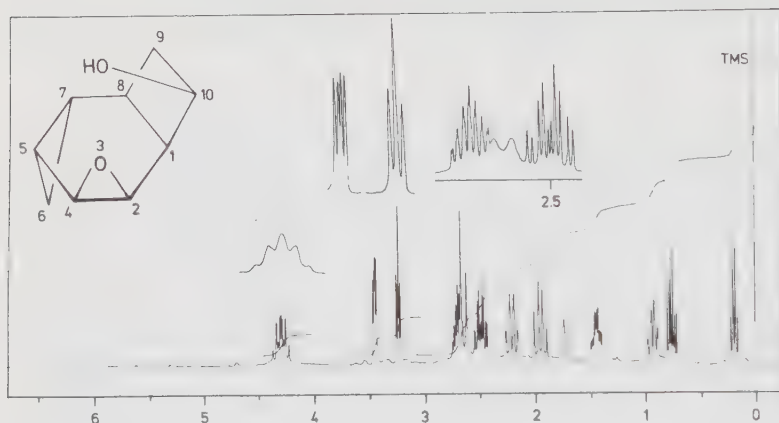


Abb. 72: ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) von 225⁺)

$\delta = 4.38$	m	10-H	$\delta = 2.21$	m	8-H
3.43	dd	4-H	1.94	m	9n-H
3.22	t	2-H	1.45	m	5-H
2.69	m	1-H	0.93	m	7-H
2.60	d	OH	0.76	dt	6x-H
2.50	m	9x-H	0.19	'q'	6n-H

+) Die Dehnung entstammt einer anderen Probe.

$$J_{7,8} = J_{1,9n} = 1; J_{1,8} = J_{1,10n} = J_{8,9x} = J_{6x,7} = J_{5,7} = J_{5,6x} =$$

$$J_{1,10} = J_{9n,10} = J_{9x,10} = 8; J_{6n,7} = J_{6n,6x} = J_{5,6n} = J_{2,4} = 4.5;$$

$$J_{4,5} = 2.5; J_{1,2} = 4; J_{1,9x} = 3.5; J_{10,OH} = 12; J_{9n,9x} = 11 \text{ Hz}$$

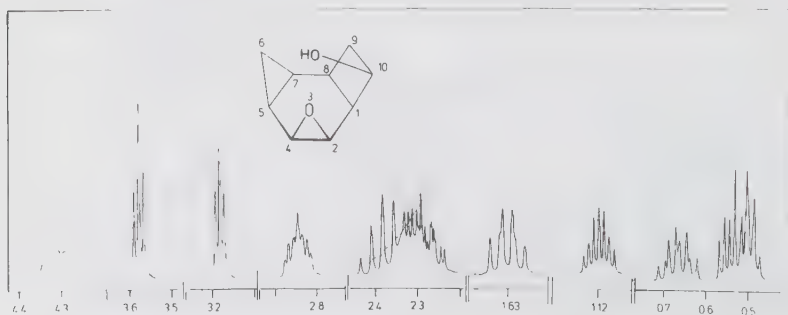


Abb. 73: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 226

$\delta = 4.31$	m	10-H	$\delta = 1.63$	dt	9n-H
3.58	t	4-H	1.12	m	5-H
3.19	t	2-H	0.67	m	7-H
2.85	m	1-H	0.53	m	6x-H
2.38	m	8-H	0.50	m	6n-H
2.30	m	9x-H	2.3		OH

$J_{9n,9x} = 12$; $J_{7,8} = J_{8,9n} = J_{8,9x} = 10$; $J_{1,8} = J_{6x,7} = J_{5,7} = J_{5,6x} = 9$; $J_{1,10} = J_{9n,10} = J_{9x,10} = 7$; $J_{6n,7} = 6$; $J_{5,6n} = J_{6n,6x} = 5$;
 $J_{4,5} = J_{2,4} = 4$; $J_{1,9x} = 3.5$; $J_{1,2} = 3$; $J_{8,10} < 1$ Hz

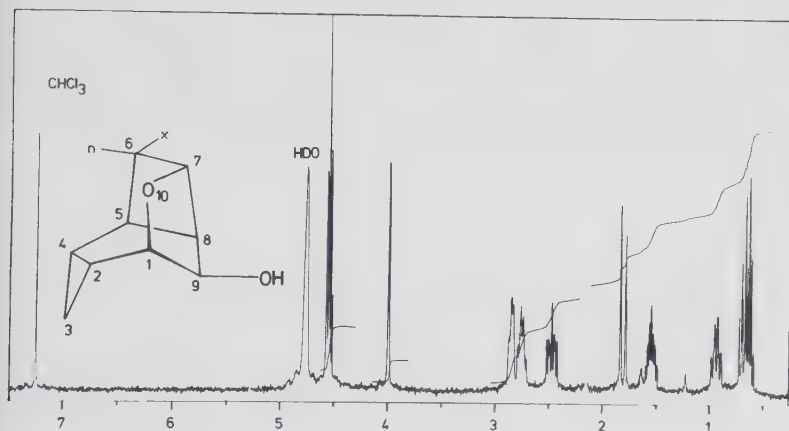


Abb. 74: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 228

$\delta = 4.57$	d	1-H	$\delta = 1.81$	br d	6n-H
4.54	t	7-H	1.54	m	2-H
4.00	d	9-H	0.93	m	3x-H
2.85	m	8-H	0.58		
2.77	m	5-H	0.72	m	4-, 3n-H
2.45	ddd	6x-H			

$J_{6n,6x} = 12.5$; $J_{5,6x} = 7.5$; $J_{1,2} = 5$; $J_{7,8} = J_{6x,7} = 4.5$; $J_{8,9} = 1$ Hz

^{13}C -NMR (62.8 MHz, CDCl_3):

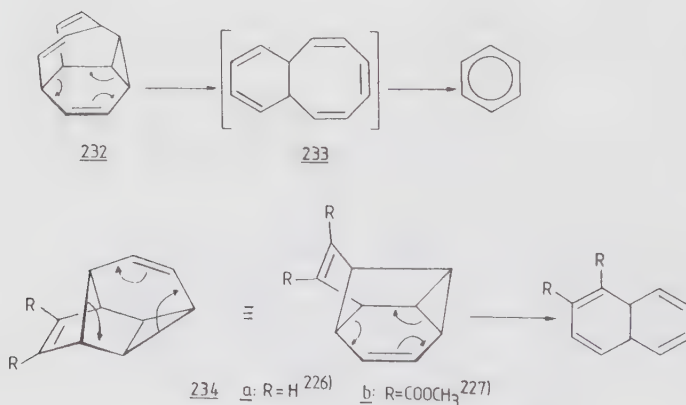
83.39 (d, C-1, -(7,9)), 76.62 (d, C-7, -(1,9)), 70.79 (d, C-9, -(1,7)),
 48.21 (d, C-8, -(5)), 36.51 (t, C-6), 33.77 (d, C-5, -(8)), 19.38
 (d, C-4, -(2)), 18.43 (d, C-2, -(4)), 12.30 (t, C-3)

8. Tris-[3.1.1]- und Tris-[3.2.1]- σ -homobenzole

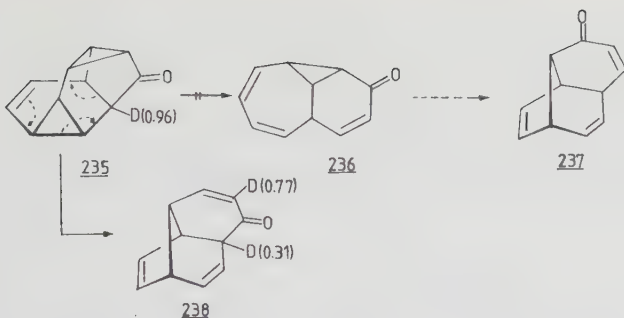
Wie die Thermolysen von 179 und 180 zeigen, macht die Einführung einer 'echten' σ -Bindung in Bishomobenzolen eine so hohe Thermolysetemperatur erforderlich, daß kinetisch labile Primärprodukte rasch abreagieren.

Stärkere Schwächung der σ -Bindung könnte ihre frühzeitige Dehnung und die notwendige Überlappung der Radikalorbitale - nach Drehung der Zentren - mit den benachbarten π - oder Walsh-Orbitalen ermöglichen. Bei genügend niedriger Reaktionstemperatur ließen sich damit u.U. Primärprodukte fassen.

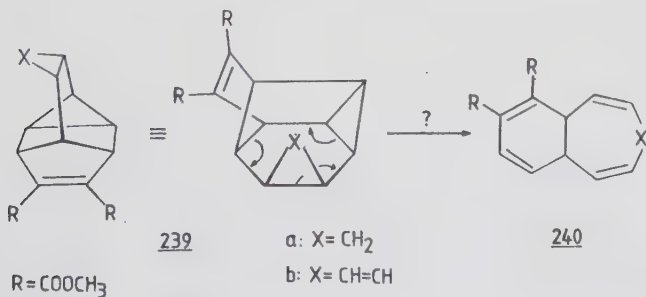
Beispiele für solche Reaktionen sind unseres Wissens lediglich von überbrückten Bis- σ -homobenzolen annähernd realisiert: So postulieren VEDEJS et al. die Umlagerung von 232 zu 233 bei Temperaturen $> 160^{\circ}\text{C}$ ²²⁵⁾. Auch in 234 ist die in Frage stehende Bindung in einen gespannten Polycyclus eingebaut und als doppelt allylische Bindung zusätzlich geschwächt. Sowohl 234a als auch 234b gehen bei ca. 150°C in die Dihydronaphthaline, bzw. nach Dehydrierung in die Naphthaline über^{226,227)}.



Andererseits wird die Retro-Diels-Alder-Reaktion von 235 zu 236 - nach anfänglicher Fehlinterpretation^{228a)} - nicht beobachtet. 236 sollte via Vinylcyclopropanumlagerung in 237 übergehen. Auf noch nicht geklärte Weise entsteht jedoch das ähnlich strukturierte 238^{228b)}.



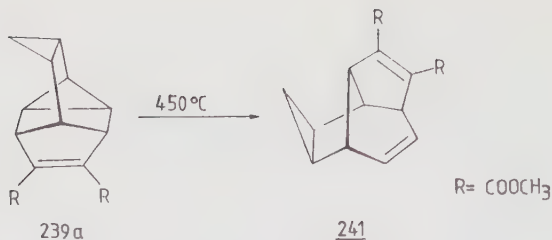
Mit 239a und 239b standen uns zwei Verbindungen zur Verfügung*, die als Tris-[3.1.1]-, bzw. Tris-[3.2.1]- σ -homobenzole gelten können. Wie alle nullverbrückten Tris- σ -homobenzole sind sie sowohl cis-, als auch trans-Derivate²²⁹⁾, wobei die Erwartung jedoch dahin ging, daß sie primär als cis-Isomere zu 240 umlagern sollten.



8.1 Thermolysen

239a wandelt sich in der Gasphase ab 450°C (0.1 Torr) zu einem Produkt um, dem nach allen spektroskopischen Befunden die Struktur 241 zukommt.

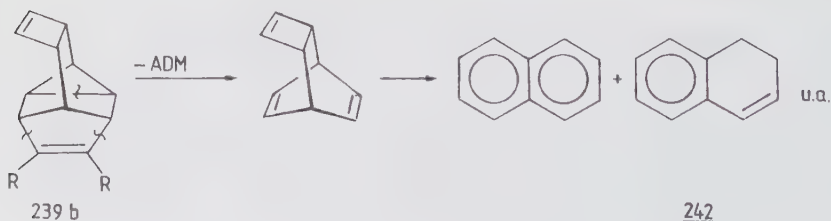
* 239 wurde ursprünglich zum Zweckeder $[2\pi+2\sigma]$ -Photocycloaddition synthetisiert. Darstellung und Struktur sollen deshalb in Teil B (s. S.185) behandelt werden.



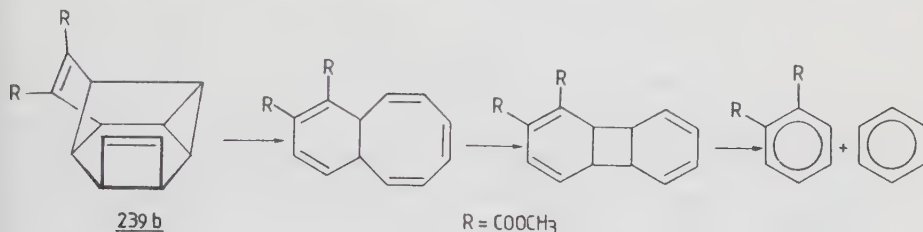
Im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysates finden sich zudem aromatische Signale (< 10%), die jedoch nicht zugeordnet werden können. Bei diesem nicht isolierbaren Anteil könnte es sich auch um Oligomere handeln.

Der Umsatz von 239a ist unter den Bedingungen nicht streng reproduzierbar. Er schwankt zwischen 50 und 90%. Wiederholte Thermolyse führte zwar zum Ansteigen des aromatischen Anteiles, jedoch nicht zum völligen Verschwinden des Eduktes, obwohl 241 - wie ein Kontrollversuch zeigte - bei 450°C thermolysebeständig ist und nachweisbar nicht zu 239a zurückreagiert. Zur Gewinnung von 241 muß deshalb in jedem Fall eine dünnschichtchromatographische Trennung vorgenommen werden.

Im Gegensatz zu 239a ist 239b nach Gasphasenenthermolyse bei 400°C bereits zu 10% umgesetzt. Durch PSC (Benzol/Essigester 9:1, SiO₂) isoliert man ein Produktgemisch (R_f ca. 0.9), dessen ¹H-NMR-Spektrum keine Estersignale mehr, sondern diejenigen des Naphthalins und des Dihydronaphthalins 242 aufweist. Diese sind als Thermolyseprodukte des Nenitzescu-Kohlenwasserstoffes bekannt²³⁰⁾, so daß eine Retro-Spaltung von 239b nahe liegt. Höhere Thermolysetemperatur (500°C) vergrößert den Aromatenanteil (ca. 20-30%), der neben Naphthalin auch andere, nicht isolierbare Substanzen (Oligomere?) enthält.



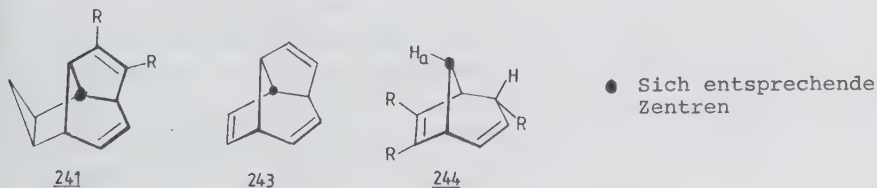
Phthalester kann mit großer Wahrscheinlichkeit als Folgeprodukt nach Cycloreversion von 239b ausgeschlossen werden. Überraschend ist der sehr intensive MS-peak mit $m/e = 163$. Da dies gleichzeitig der base-peak von o-Phthalester ist, scheint die nachstehende Fragmentierung nicht unvernünftig. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß Retro-Diels-Alder-Prozesse im Massenspektrometer auftreten können, wenn die sterischen Voraussetzungen dafür gegeben sind (cis-Verknüpfungen!) ²³¹⁾.



8.1.1 Struktur und photochemisches Verhalten von 241

Das ¹H-NMR-Spektrum von 241 (Abb. 75) belegt die Anwesenheit einer cis-disubstituierten Doppelbindung und eines Cyclopropanringes in einem unsymmetrischen Molekül. Nach Auskunft von Entkopplungsexperimenten koppeln die Cyclopropanprotonen wesentlich nur mit sich selbst und ist die Doppelbindung in einem Sechsring eingebettet, der vier Methingruppen enthält, deren Protonen longrange Kopplungen von 1-2 Hz eingehen. Das UV-Spektrum von 241 hat ein Maximum bei 236 nm ($\epsilon = 4930$).

241 ist im Prinzip homolog zu Lumibullvalen 243, welches erstmals von JONES JR. durch Bestrahlen von Bullvalen erhalten wurde ²²⁶⁾. Als Partialstruktur enthält es das Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Gerüst, dessen 4,6,7-triestersubstituiertes Derivat 244 in der Dissertation von M. KLAUS beschrieben ist ²³²⁾.



Wie bei 243 und 244 ist nicht ausgeschlossen, daß das bisallylische Proton in 241 stärker abgeschirmt ist, als das einfach allylische. In den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden ähnliche Verhältnisse für 1-, 4-, 7- und 11-H sichtbar. Eine exakte Zuordnung der Protonen ist deshalb auf einfache Weise nicht möglich.

Die exo-Anordnung des Cyclopropanringes erklärt sich gut durch die verschwindend geringen Kopplungen $J_{7,8}$ bzw. $J_{10,11}$ (< 1 Hz), entsprechend den am Modell ersichtlichen Diederwinkeln von ca. 85° .

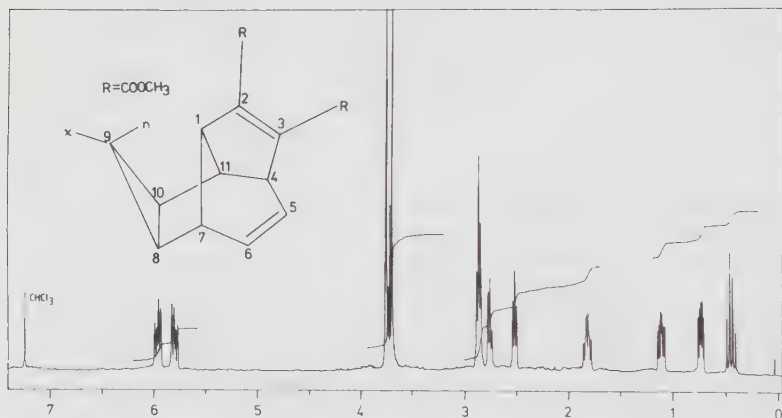


Abb. 75: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 241

$\delta = 5.99$	ddd	5(6)-H	$\delta = 2.89$	m	1(11)-H
5.83	ddd	6(5)-H	2.55	m	4(7)-H
3.70	s	OCH_3	1.85	m	8(10)-H
3.76	s	OCH_3	1.14	td	10(8)-H
2.89	m	7(4)-H	0.76	dt	9n-H
2.79	m	11(1)-H	0.47	dt	9x-H

$$J_{5,6} = 9; J_{8,9x} = J_{10,9x} = 7.5; J_{8,10} = J_{9n,9x} = 6; J_{1,7} = J_{1,11} =$$

$$J_{4,5} = J_{4,11} = J_{6,7} = 5; J_{8(10),9n} = 4; J_{10(8),9n} = 3; J_{4,6} = J_{5,7} =$$

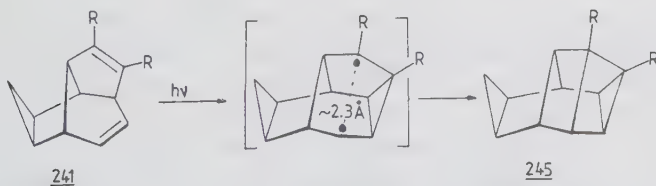
$$1.5; J_{1,6} = J_{5,11} = 0.5 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta =$	165.71	s	C=O	$\delta =$	52.04	q	OCH_3
	165.08	s	C=O		51.90	q	OCH_3
	154.05	s	2(3)-C		47.64	d	4(7)-C
	135.66	s	3(2)-C		45.22	d	1(11)-C
	134.75	d	5(6)-C		36.33	d	7(4)-C
	130.32	d	6(5)-C		28.28	d	8(10)-C
	54.36	d	11(1)-C		12.65	d	10(8)-C
					7.05	t	9-C

Die Struktur 241 sollte zusätzlich durch Photoisomerisierung gestützt werden.

Direkte (CH_3CN , Hg-Hochdrucklampe, Quarzfilter), als auch sensibilisierte (d_6 -Aceton, Pyrexfilter) Anregung von 241 führen zum gleichen Produkt, welches durch sein Massenspektrum als Isomeres von 241 ausgewiesen wird, und in dem laut UV-Spektrum kein Maleinsäurediesterchromophor mehr enthalten ist. Im 360-MHz- ^1H -NMR-Spektrum sind 10 Gerüstprotonen unterscheidbar. Durch das ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Unsymmetrie des Moleküls bestätigt. Da gemäß IR- und ^{13}C -NMR-Spektrum keinerlei Doppelbindung mehr vorliegt, ist 241 offensichtlich $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zu 245 eingegangen.



Damit sind alle Kopplungskonstanten im Einklang: So entsprechen die kleinen Kopplungen $J_{1,11}$ und $J_{8,9}$ (< 1 Hz) wie in 241 einem Diederwinkel von ca. 80° . Die 5 Hz-Kopplung $J_{5,7}$ verdeutlicht die 'flagpole'-Stellung der Wasserstoffe am zugehörigen Vierring; solche ^4J -Kopplungen sind nicht außergewöhnlich²³³⁾. In einem von K.H. LEHR synthetisierten Polycyclus mit gleicher Bicyclo[2.2.0]-Partialstruktur wird ebenfalls dieser Wert gefunden²³⁴⁾. Erwähnenswert ist auch die Kopplung $J_{4C,4H}$ von 185 Hz. Konstanten dieser Größenordnung sind an der Verknüpfungsstelle von Cyclopropanen mit kleinen Ringen ($n=3,4$) die Regel²³³⁾.

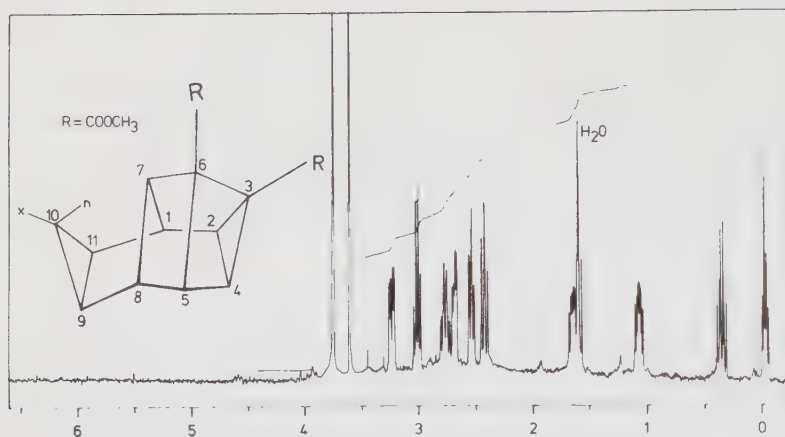


Abb. 76: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 245

$\delta = 3.75$	s	OCH_3	$\delta = 2.55$	't'	4-H
3.61	s	OCH_3	2.43	't'	8-H
3.24	m	1-H	1.65	m	11(9)-H
3.01	q	5-H	1.07	m	9(11)-H
2.77	'q'	7-H	0.36	dt	10x-H
2.69	m	2-H	-0.04	dt	10n-H

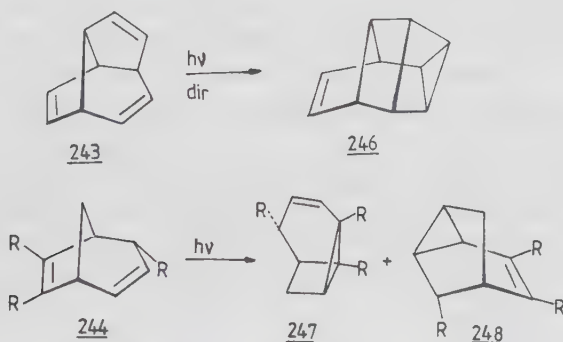
$$J_{1,7} = J_{9,10x} = J_{7,8} = 7; J_{5,7} = J_{5,8} = J_{4,5} = 5; J_{2,4} = 5.5;$$

$$J_{10n,10x} = 5; J_{1,2} = 3; J_{1,11} = 0.5 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3):

δ (ppm)		$J_{\text{C,H}}$ (Hz)	δ (ppm)		$J_{\text{C,H}}$ (Hz)
171.48	s		39.79	d	5-C
170.16	s		29.25	d	4-C
51.89	q	147	22.70	d	11-C
51.55	q	147	14.42	d	9-C
50.33	s	-	7.29	t	10-C
47.94	d	139			
47.49	d	152.5			
44.55	d	166			
41.86	s	-			
40.81	d	142			

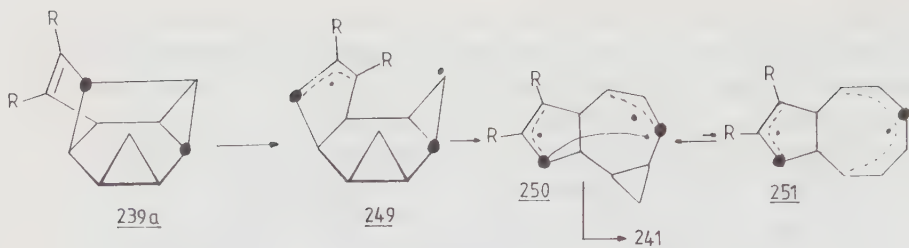
Im Gegensatz zu einem aus der Literatur²²⁶⁾ erhaltenen Hinweis auf die Möglichkeit einer $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition (243 ergibt bei der Belichtung ein Produkt, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit 246 im Einklang sind) stand das Ergebnis der direkten Photolyse von 244: Hier wurden lediglich Di- π -methanumlagerungsprodukte (247,248) erhalten²³²⁾, im Einklang damit, daß dieser Reaktionstyp in Bicyclen dann bei direkter Belichtung konkurrenzfähig ist, wenn die $[2+2]$ -Addition aus (meist) geometrischen Gründen nicht ablaufen kann. Normalerweise findet diese, insbesondere von ZIMMERMAN bearbeitete Umlagerung²³⁵⁾ in Polycyclen erst nach Sensibilisierung über den Triplettzustand statt.



Das zu 244 gegensätzliche Photoverhalten von 241 läßt sich mit der Modellvorstellung von G. KAUPP²³⁶⁾ durchaus partiell erklären. Nach Knüpfung der Bindung C3-C4 beträgt der Abstand der Radikalzentren C5 und C6 ca. 2.3 Å (Modellabschätzung). Dieser Grenzwert für $[2+2]$ -Cycloadditionen kann im nichtverbrückten 244 um ca. 0.4 Å überschritten werden, so daß dort die Di- π -methanumlagerung Vorrang bekommt. Es sei daran erinnert, daß Norbornadien nach Anregung mit Aceton, im Gegensatz z.B. zu Barrelen, nur die $[2+2]$ -Addition eingeht²³⁷⁾. Von substituierten Norbornadienen dagegen sind, ebenso wie von unsubstituiertem Bicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien, nach Triplettanregung $[1,2]$ -Verschiebungsprodukte erhalten worden²³⁸⁾.

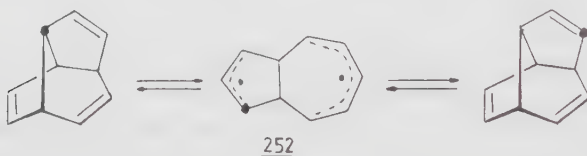
8.1.2 Diskussion des thermischen Verhaltens von 239

Formal ist die Isomerisierung 239a $\rightarrow$ 241 eine $[1,2]$ -Verschiebung. Am plausibelsten erscheint dabei der Bruch der Bindung C1-C7 als Primärschritt, welcher zu einer Allyl- und einer Cyclopropylradikalhälfte führt (249).



Die Öffnung von Cyclopropyl- zu Allylradikalen ist mit einem Energieaufwand von 22 kcal/mol erreichbar²³⁹⁾. Fraglich ist, ob das entsprechende Öffnungsprodukt 250 mit 251 äquilibriert, was wegen der bekannten Isomerisierung des Phenylcyclopropylmethylradikals zum Homocinnamylradikal²⁴⁰⁾ und wegen des jüngst bekannt gewordenen Gleichgewichtes von Cyclopropylmethyl- und Homoallylradikal²⁴¹⁾ zu bedenken ist.

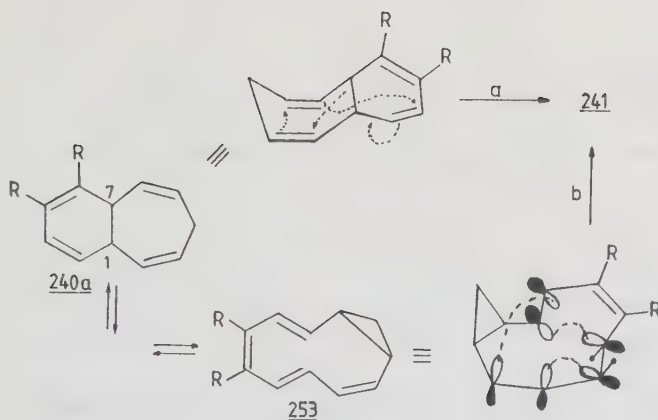
Ein ähnliches Diradikal (252) tritt offenbar auch bei der entarteten Umlagerung des Lumibullvalens auf²⁴²⁾. Dessen Rekombination verläuft dabei stets so, daß ein Cyclobutanring vermieden wird, zudem ist C-3 im Pentadienylradikal der Ort der größten Spindichte²⁴³⁾.



Ohne den Spekulationen zuviel Gewicht beimessen zu wollen, sei noch folgender Hinweis gegeben:

Die Reaktion 239a $\rightarrow$ 241 läßt sich formal auch mit einer einleitenden $[3\sigma-3\pi]$ -Isomerisierung erklären (239a $\rightarrow$ 240a; s. S.171). Ein solcher Start sollte für 239b erheblich ungünstiger sein und höhere Temperaturen (ca. 600°C) erfordern. Somit wäre es weniger verwunderlich, daß die Retro-Spaltung den Vorzug bekommt.

Die skizzierten Alternativen sind (a) ein komplizierter Multi-Step-Prozeß, der mit dem Bruch der Bindung C1-C7 eingeleitet werden könnte und über eine Reihe von Diradikalen verläuft oder (b) intramolekulare Diels-Alder-Reaktion aus einem stark tordierten Übergangszustand

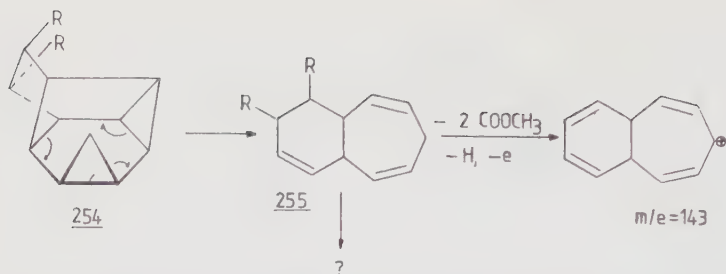


heraus. (Das Dienophil steht senkrecht zu einer nahezu transoiden Butadieneinheit.) Der letzte Schritt erfordert als $[2s+2s+2s]$ -Prozeß spezifisch 253, welches durch cis-trans-Isomerisierung des Cope-Umlagerungsproduktes von 240a entstehen kann. Welche Konfiguration bei der Cope-Umlagerung angelaufen wird, bleibt dabei offen. Insgesamt erscheinen diese Alternativen eher unwahrscheinlich. Sie begegnen zudem dem Einwand, daß 240a leicht aromatisieren sollte.

Durch Deuterieren bestimmter Positionen ließe sich zwischen den vorgeschlagenen Mechanismen *nicht* unterscheiden.

8.1.3 Hydrierungsprodukt von 239a

In 239a sind die Bindungen C1-C7 und C2-C9 allylisch. Hydrierung der estersubstituierten Doppelbindung sollte die Aktivierungsbarriere einer wie auch immer gearteten Isomerisierung zwar drastisch erhöhen, die zweifellos sehr optimistische Erwartung war aber, daß bei einer potentiellen $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Isomerisierung von 254 das Primärprodukt 255 relativ spezifisch weiterreagieren (aromatisieren) könnte. Als evtl. prohibitive Konkurrenzreaktion erwarteten wir den Zerfall in Maleinsäurediester und Monohomobarrelen. (Diels-Alder-Produkte gehen leichter Retro-Spaltung in Äthylene und Diene als in Acetylene und Diene ein²⁴⁴).)



Die Hydrierung von 239a zu 254 mit Diimin (in situ erzeugt aus Azodicarbonsäure-dikaliumsalz) verläuft stereospezifisch und quantitativ.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des farblos öligen 254 sind $J_{1,11} = J_{9,10} = 3.5 \text{ Hz}$ im Einklang mit dem am Modell vermessenen Diederwinkel von 45° , d.h. die Hydrierung erfolgt exo-seitig bezogen auf die Norbonenteilstruktur. Anderenfalls sollte der Diederwinkel (90°) kleinere Kopplungen zur Folge haben²⁴⁵). Auffällig sind die unterschiedlichen Kopplungsmuster von 7-H und 8-H. Offensichtlich haben die ^4J -Kopplungen von 7-H insgesamt größere Werte. Dies wird am Modell zumindest für den Unterschied der W-Anordnung von 5,7- und 5,8-H deutlich. Wir sind jedoch nicht sicher, ob dieses Kriterium für eine damit mögliche exakte Zuordnung aller Protonen ausreicht.

Das Massenspektrum von 254 ($M^+ = 262$) läßt nicht auf eine Spaltung in Maleinsäurediester und MHB schließen, sondern vielmehr auf Abspaltung der Estergruppen und Bildung eines stabilen - über 255 einsichtig formulierbaren - $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^+$ -Kations (base peak: $m/e = 143$), womit eine Umlagerung 254 $\rightarrow$ 255 im Massenspektrometer nicht auszuschließen ist.

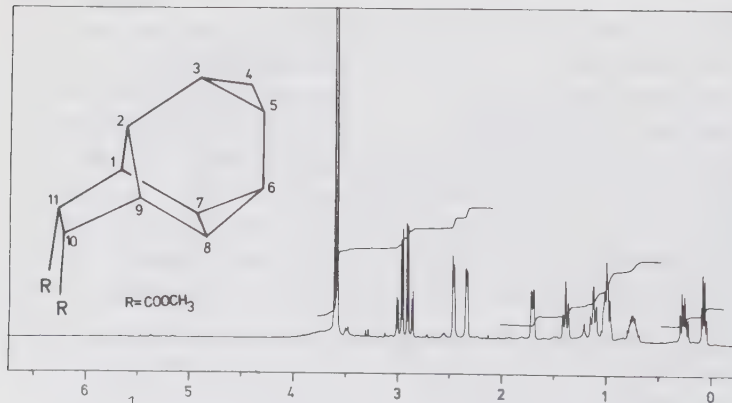


Abb. 77: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 254

$\delta = 3.61$	s	OCH ₃	$\delta = 1.39$	br t	8(7)-H
3.58	s	OCH ₃	1.11	m	7(8)-H
2.98	dd	11(10)-H	1.04-0.95	m	5,- 6-H
2.88	dd	10(11)-H	0.75	m	3-H
2.46	m	1(9)-H	0.26	m	4x-H
2.34	m	9(1)-H	0.07	'q'	4n-H
1.70	m	2-H			

$$J_{10,11} = 11; J_{3,4x} = J_{4x,5} = J_{3,5} = 8; J_{2,3} = 5.5, J_{3,4n} = J_{4n,5} = \\ J_{4n,4x} = 4.5; J_{1,11} = J_{9,10} = 3.5; J_{1,2} = J_{2,9} = 1.5; J_{2,7} = 1; \\ J_{5,7} = 1.5 \text{ Hz}$$

254 ist stabiler als 239. Erst ab 550°C tritt - unter sonst gleichen Thermolysebedingungen - merkliche Isomerisierung ein. Bei 600°C beträgt der Umsatz ca. 90%. Gemäß ¹H-NMR-Spektrum entstehen dabei im wesentlichen aromatische Verbindungen. Das Rohprodukt läßt sich zwar dünnschichtchromatographisch (CH₂Cl₂, SiO₂) in mehrere Fraktionen trennen, jedoch sind nur komplexe Gemische und keine definierten Produkte erhältlich. Zudem beträgt der eluierbare Anteil lediglich ca. 10%. Ein geringerer Bruchteil des Thermolysates (~ 1%) besteht offenbar aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, da im ¹H-NMR-Spektrum der entsprechenden Fraktion (R_F = 0.9) keine Estersignale mehr sichtbar sind.

8.2 Grenzen der Cycloreversion in Homobenzolen

Wie in dieser Arbeit an mehreren Beispielen deutlich wird, ist die 'Beobachtbarkeit' von 6e-Cycloreversionen mit zunehmender Aktivierungsbarriere durch Folgereaktionen und/oder Konkurrenzprozesse beeinträchtigt.

In den speziellen Fällen von 179, 180 und 239 ist die Tatsache aufschlußreich, daß ihre Isomerisierungstemperaturen wesentlich höher liegen als diejenige von 234. Den Grund hierfür sehen wir darin, daß in 234 die bisallylische Bindung C2-C8 relativ leicht gebrochen wird, d.h. wir nehmen hier einen diradikalischen Mechanismus an, der zusätzlich durch erhebliche Spannung im Edukt begünstigt wird. Da wir für 179 und 180 ohnehin aufgrund des energetischen Kriteriums diradikalische Mechanismen angenommen hatten, ziehen wir den vorläufigen Schluß, daß Bis-[3.1]-, bzw. Tris-[3.1.1]-σ-homobenzole keine

konzertierte Cycloreversion eingehen können.

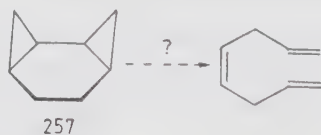
Ein großer Sprung in der Isomerisierungstemperatur wird auch für das homologe Paar Basketen und Homobasketen 16 konstatiert. Während Basketen die $[2+2+2]$ -Raktion eingeht (s. S. 7), wird Homobasketen in der Gasphase bei 450°C in Benzol, Cyclopentadien und Inden gespalten. Diese Produkte lassen sich nicht mehr mit einer $[3\sigma-3\pi]$ -Isomerisierung als Primärschritt erklären¹⁹⁾.



In diesem Kontext müssen Cyclohexen und Bicyclo[4.1.0] heptan erwähnt werden: Cyclohexen läßt sich zwischen 400°C und 800°C in Äthylen und Butadien spalten²⁴⁶⁾. Die Spaltung seines Homologen 256 in Äthylen und Pentadien wird nicht beobachtet. Vielmehr treten hier nach Öffnung des Dreiringes H-Verschiebungen ein²⁴⁷⁾.



Berichte, nach denen Tricyclo [5.1.0.0^{2,4}] octan 257 bei 290°C primär in Octatrien-1,4,7 isomerisieren soll²⁴⁸⁾, sind nie experimentell belegt worden.



Nichtsdestoweniger wäre die Thermolyse eines unüberbrückten Tris-[3.1.1]- σ -Homobenzols interessant, weil hier externe, durch Spannung und Allylstabilisierung bedingte Konkurrenzprozesse wie in 239 nicht denkbar sind. Andererseits sollte es sich zeigen, ob externe Cyclopropan-spaltungen wie in 256 zum Zuge kommen oder ob zwei benachbarte Dreiringe eine Cycloreversion einleiten können. Die Darstellung eines solchen Tris-[3.1.1]- σ -homobenzols dürfte aus 179, bzw. 180,

u.U. über deren Alkohole möglich sein.



Bereits in Kap. 6.4 haben wir der Isomerisierung von Tris-[2.2.2]- σ -homobenzol 212 eine reelle Chance eingeräumt, obwohl die dort getroffenen Abschätzungen nur inkrementeller Art waren. Untersuchungen hierzu werden zur Zeit von G. MCMULLEN durchgeführt^{11c)}.

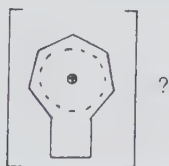
Die Grenzen möglicher und beobachtbarer $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Isomerisierungen sind also noch nicht klar abgesteckt. Sie sind sicherlich mit dem Tris-[3.3.3]- σ -homobenzol überschritten, welches D. BURGER in unserem Arbeitskreis dargestellt und bei 800°C ohne spezifisches Ergebnis thermolysiert hatte²⁴⁹⁾.



Hingegen sind wir der Ansicht, daß die durch homoaromatische Übergangszustände beschleunigten Cycloreversionen ihre Grenzen mit der Einführung von Vierringen gefunden haben. Die energetischen Kriterien der Isomerisierungen von 24, 27, 30 und 191 lassen sogar vermuten, daß diese Verbindungen schon Grenzfälle darstellen.

Es ist nicht auszuschließen, daß 6e-Delokalisierungen nur noch in zehngliedrigen Übergangszuständen, wie sie für die genannten Verbindungen postuliert werden, möglich sind. In anderen Fällen könnten sie - als Funktion des Abstandes der Orbitalzentren - bereits vernachlässigbar sein.

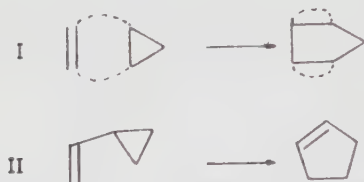
Nach Berechnungen von HADDON ist eine homokonjugative Beteiligung des Cyclobutans sogar in Neunringen nur äußerst schwer zu erzielen²⁵⁰⁾, sie wird jedoch nicht völlig ausgeschlossen.



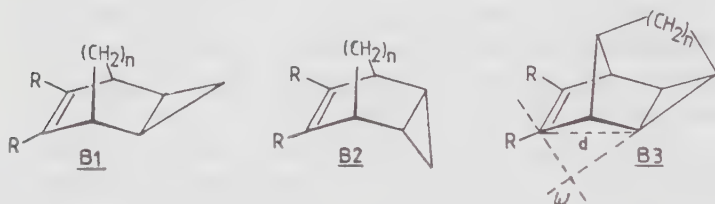
B. BEITRÄGE ZUR $[2\pi + 2\sigma]$ -CYCLOADDITION*

1. Einführung

Die potentielle Fähigkeit des Cyclopropanringes zur Konjugation, bzw. Homokonjugation, reflektiert sich auch in seiner Bereitschaft, intramolekulare Cycloadditionen mit Doppelbindungen einzugehen.

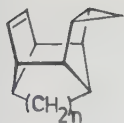


Die lichtinduzierte $[\pi 2 + \sigma 2]$ -Raktion vom Typ I ist im wesentlichen in unserem Arbeitskreis und hier vor allem an polycyclischen, homologen Cyclohexa-1,4-dienen der Strukturen B1, B2 ($n=1,2$) und B3 ($n=1$) studiert worden²⁵¹⁾.



Zwar ist es ungeklärt geblieben, ob eine Homokonjugation bereits im Grundzustand vorliegt, oder ob erst nach Anregung in den Singulettzustand (triplettangeregte $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen konnten nie beobachtet werden) eine Wechselwirkung zwischen π - und Walsh-Orbitalen auftritt, jedoch ist der PE-spektroskopisch bestimmbare Wechselwirkungsparameter β ein für Kohlenwasserstoffe empirisches Korrelat zwischen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Befunden²⁵²⁾. Und zwar muß offenbar $\beta \geq 0.3\text{eV}$ sein, damit eine Cycloaddition stattfinden kann. Obgleich diese 'Regel' durch die relativ flexible Verbindung B4 ($n=2$) verletzt wird²⁵³⁾, steht sie nicht im

* Literaturzitate werden mit Teil A verflochten. Dort nicht aufgeführten Verbindungen wird bei der Numerierung ein B vorangestellt.



B4

Widerspruch zu den bisher erkennbaren geometrischen Erfordernissen einer erfolgreichen Isomerisierung:

- a. Die beteiligten Bindungen sollten sich (parallel zueinander?) in einem weitgehend starren Gerüst befinden.
- b. Die gegenseitige Anordnung von π - und Walsh-Orbitalen sollte so sein, daß eine ausreichende Überlappung stattfinden kann.

Besonders Punkt b. verdient Beachtung. Zum einen sinkt die Ausbeute an Cycloadditionsprodukt bei endoständigem Cyclopropanring (B2) drastisch ab ^{251b,251m,251l}, und zum anderen lassen sich die für eine Annäherung der in Frage kommenden Orbitale relevanten geometrischen Parameter d (Abstand der C-Zentren) und ω (Interplanarwinkel) durch Variation der Brückenlängen in B1, B3 und B4 gezielt verändern, so daß die Geometrieabhängigkeit der Reaktion untersucht werden kann.

Es war Gegenstand meiner Diplomarbeit, Verbindungen der Reihe B3 mit $n=0,2$ zu synthetisieren und gegebenenfalls zu belichten. Es zeigte sich, daß besonders die Synthese eines C_8H_8 -Derivates ($n=0$) Schwierigkeiten bereitete. Mittlerweile ist der Grundkohlenwasserstoff von KLUMPP et al. in mäßiger Ausbeute hergestellt worden ³³⁾ (vgl. S. 12).

In Fortführung der in der Diplomarbeit begonnenen Untersuchungen habe ich meine Aufmerksamkeit nicht zuletzt auch deshalb bevorzugt auf den Typ B3 ($n=2$) gelenkt, weil die Chancen einer Isomerisierung hier wegen des größeren Interplanarwinkels besser sein sollten als für B3 ($n=0$) ^{251m}.

Zugleich wurden Untersuchungen in der Reihe B1 ($n=0$) angestrebt.

Frühere Arbeiten von DRUCKREY hatten hier zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt ^{251p}.

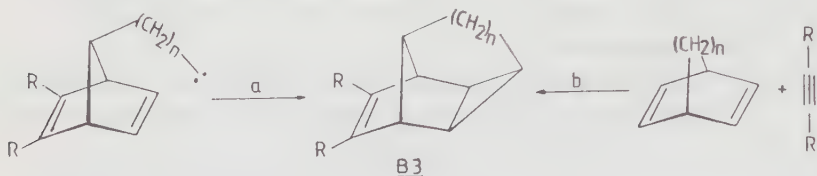
Schließlich haben wir folgende Exkurse unternommen:

- a) Versuch zur Darstellung eines überbrückten Tris- σ -homobenzols.
- b) Versuch, am Homolumibullvalensystem eine $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloaddition an nicht parallelen Bindungen zu realisieren.

2. Synthese und Photolyse von Homo-Diels-Alder-Addukten

Für die Polycyclen B3 gibt es verschiedene Zugänge:

- a) intramolekulare Carbenaddition
- b) Homo-Diels-Alder-Addition
- c) Addition von Tolan an Cyclohexa-1,3-diene²⁵⁴⁾ (hier nicht gezeigt).



Während Methode a) eine wesentliche Einschränkung dadurch erfährt, daß Carbene vorzugsweise unter H-Wanderung Olefine bilden²⁵⁵⁾, ist Methode b) stark von der Stabilität des Diens sowie vom gegenseitigen Abstand der beiden Doppelbindungen bzw. deren Interplanarwinkel und damit von der Länge der Brücke abhängig²⁵⁶⁾. Zum anderen spielt offenbar auch das Dienophil eine entscheidende Rolle. So addiert sich TCNE an Hexamethyldewarbenzol²⁵⁷⁾, an Norbornadien, Dihydrobarrelen und - allerdings schon sehr viel schlechter - an Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien²⁵⁶⁾. Unter ähnlichen Bedingungen addiert N-Phenyltriazolindion (NPTAD) an Hexamethyldewarbenzol²⁵⁸⁾ und Dihydrobarrelen²⁵⁹⁾. In jüngster Zeit ist auch die Umsetzung mit dem Nenitzescu-Kohlenwasserstoff durchgeführt worden²⁶⁰⁾, wobei das HDA-Addukt allerdings nicht alleiniges Produkt ist.

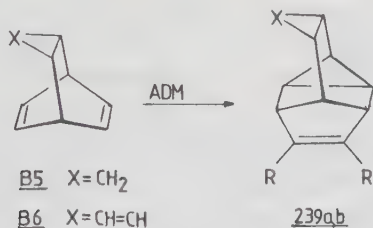
Für unsere Zwecke ist ADM das interessanteste Dienophil, da mit ihm ein bewährter Chromophor in das Produkt eingebaut wird. Literaturbekannte Homodienpartner für ADM sind Norbornadien und Barrelen²⁶¹⁾. Demgegenüber geht Dihydrobarrelen unter den für die Addition notwendigen Bedingungen (100-150°C) Alder-Rickert-Spaltung ein²⁵⁹⁾.

Bezüglich ihrer thermischen Stabilität sollten die als Derivate des Bicyclo[2.2.2]octa-2,4-diens anzusehenden Verbindungen Monohomobarrelen (MHB) B5, Nenitzescu-Kohlenwasserstoff B7 und Keton 34 geeignete Substrate für die HDA-Addition sein. Da jedoch die C-C-Abstände in den Brücken in jedem Fall kürzer als in B3 (n=2) aber länger als in Barrelen sein dürften und ein empfindlicher Einfluß der Brückenzahl nicht ausgeschlossen werden konnte, war das Ergebnis unsicher. Tatsächlich aber reagiert B5 mit zweifachem Überschuß an ADM in siedendem Xylol nahezu vollständig zu 239a (82%)* (s. S.171). Damit

* B5 reagiert auch mit Dicyanacetylen glatt zu B7. Wir haben dieses Produkt lediglich ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Weiterhin setzt sich B5 mit NPTAD

scheint diese Reaktion besser zu verlaufen als diejenige von ADM und Norbornadien (49%)²⁶², allerdings wurde letztere mit einem dreifachen Überschuß an Norbornadien bei maximal 125°C durchgeführt.

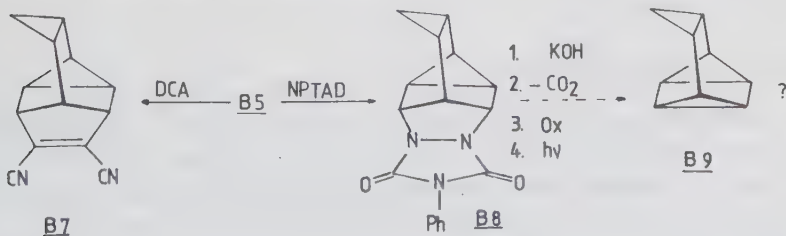
239a läßt sich nach Trennung von ADM und Sublimation als farbloses, nicht kristallisierendes, sehr beständiges Öl erhalten.



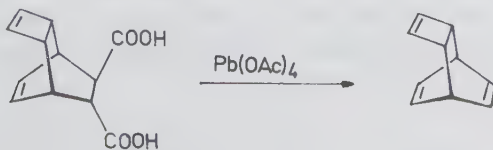
Wesentlich weniger einheitlich reagiert B6*. Bei 110°C werden mit oder ohne Lösungsmittel und einem Verhältnis B6:ADM=1.1 nur ca. 15% 239b nach dünn-schichtchromatographischer Trennung isoliert. Bei höheren Temperaturen (140°C) nimmt der Anteil an Polymeren drastisch zu. Zusätzlich auftretende Monomere (ca.5%) konnten noch nicht rein erhalten und dementsprechend nicht identifiziert werden.

Überschuß an ADM führt eher zu schlechteren Ausbeuten. Hier ist zu bedenken, daß ADM u.U. in dipolarer Weise²⁶⁴ an die Cyclobutendoppelbindung addieren kann.

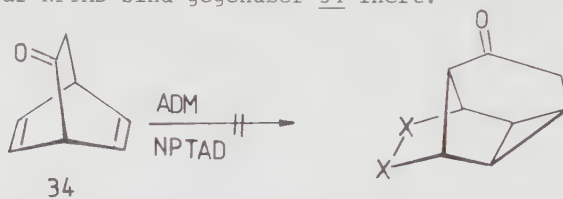
...zu B8 um (s. exp. Teil, S.291) B8 könnte zur Synthese des überbrückten Trishomobenzols B9 wertvoll sein, nachdem uns dessen Darstellung über die direkte Be-
 lichtung von B5 nicht gelungen ist.



*B6 wurde aus der trans-Dicarbonsäure hergestellt. Wir erreichen dabei mit ca. 40% eine deutlich bessere Ausbeute als NENITZESCU et al. aus der entsprechenden cis-Säure (10-15%)²⁶³.

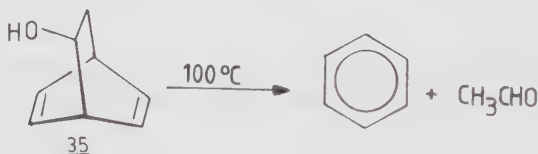


Überraschend verhält sich das bis ca. 200°C stabile Keton 34. Selbst bei diesen Bedingungen und bei einem vierfachen Überschuß an ADM findet keinerlei Reaktion statt. Auch das gemeinhin reaktivere Dicyanacetylen und sogar NPTAD sind gegenüber 34 inert.



Wir vermuten, daß die Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem Dienteil einen entscheidenden Einfluß hat. In 1,2-Dicarbonylen ähnlicher Struktur konnte eine solche Wechselwirkung von nichtbindenden n mit π -Orbitalen PE-spektroskopisch nachgewiesen werden²⁶⁵⁾. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß energetische Absenkung des HOMO von 34 eine Reaktion unmöglich macht.

Der zu 34 korrespondierende Alkohol 35 (s. exp. Teil S.293) ist für eine Homo-Diels-Alder-Addition nicht geeignet, da er ab 100°C in Benzol und Acetaldehyd zerfällt. Es lassen sich beim Umsatz mit ADM lediglich Oligo-, bzw. Polymere, aber keine definierten Addukte nachweisen.



Strukturen von 239a und 239b

Die Konstitutionen von 239a und 239b folgen aus ihren ^1H -NMR-Spektren. Bereits deren 'Symmetrie' zeigt, daß keine [2+2+2]-Additionen zu barrelen- oder snoutenartigen Strukturen stattgefunden haben können. Dies wird für 239a zusätzlich durch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt.

Bezüglich der Basisgerüstprotonen (1-,2-,6-,7-,8-,9-H in 239a, 1-,2-,7-,8-,9-,10-H in 239b) sind die Spektren gut miteinander vergleichbar. Schwierigkeiten bereitet allerdings die Zuordnung, welche letztlich allein auf der Annahme beruht, daß die Protonen unterhalb der kleinen Ringe diamagnetisch verschoben sind. Die Paare H1/H8 und

H9/H10 in 239b bzw. H1/H7 und H8/H9 in 239a sind vertauschbar. Interessant ist, daß 2-H in 239a lediglich mit einem der gegenüberliegenden Protonen (7-H oder 8-H) koppelt - nach unserer letztlich nicht gesicherten Zuordnung mit 8-H. Sollte der koppelnde Partner entgegen dieser Zuordnung 7-H sein, dann besteht die Möglichkeit, daß die Brücke C-3/C-5 tordiert ist, wodurch zum einen die van der Waals-Repulsion zwischen 1-H und 4-H abgeschwächt und zum anderen die W-Anordnung von 2-H und 7-H verbessert wird. (Hierin könnte ein Grund zu suchen sein, weshalb bei der Thermolyse von 239a - wahrscheinlich spezifisch - die Bindung C1-C7 und nicht C8-C9 bricht.) Da mit der Dicarbonsäure von 239a ein festes Derivat erhalten werden konnte, wäre eine Röntgenstrukturanalyse wünschenswert.

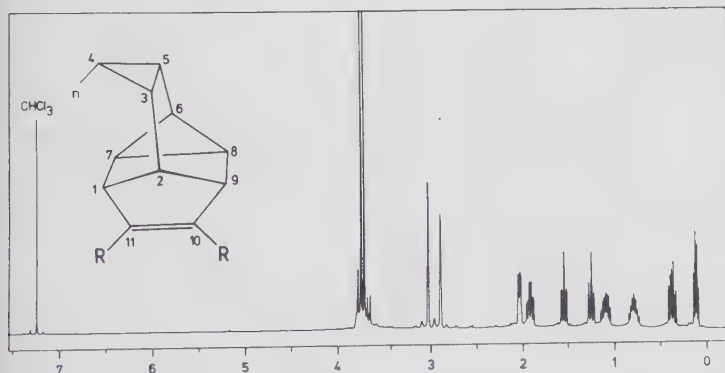


Abb. 78: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 239a; R = COOCH_3

$\delta = 3.77$	s	OCH_3	$\delta = 1.58$	m	7(8)-H
3.73	s	OCH_3	1.28	m	8(7)-H
3.05	m	1(9)-H	1.13	m	5-H
2.92	m	9(1)-H	0.86	m	3-H
2.08	m	2-H	0.41	dt	4x-H
1.96	m	6-H	0.16	dt	4n-H

$$J_{3,4x} = J_{5,4x} = 8.0; J_{6,7} = J_{6,8} = 7.0; J_{2,3} = 6.0; J_{4n,4x} = J_{5,6} = 4.5; J_{3,4n} = J_{5,4n} = 4.0; J_{1,2} = J_{2,9} = 2.0; J_{1,7} = J_{8,9} = J_{3,6} = J_{2,8} = J_{7,9} = 1 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3):

165.6	s	C=O	31.79	d	6, (7,8)-C
165.31	s	C=O	26.22	d	7, (6,8)-C
150.52	s	10(11)-C	25.67	d	8, (6,7)-C
147.62	s	11(10)-C	9.97	d	3, (5)-C
51.89	q	OCH_3	5.61	d	5, (3)-C
48.24	d	1(2,9)-C	5.41	t	4-C
47.10	d	2(1,9)-C			
46.40	d	9(1,2)-C			

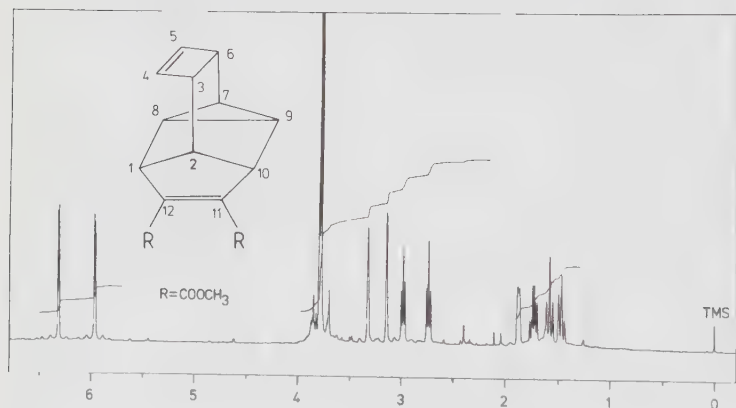


Abb. 79: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 239b

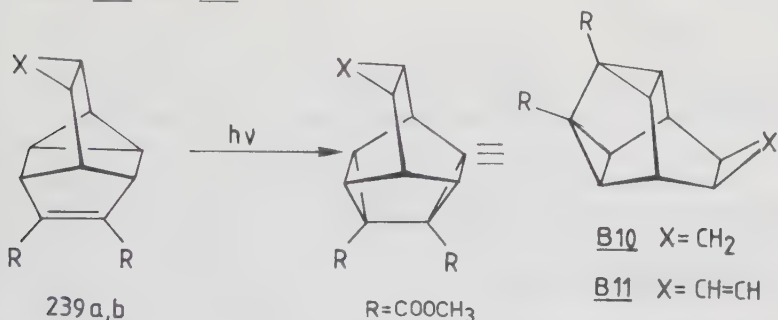
$\delta = 6.32$	d	4-H	$\delta = 2.99$	t	6-H
5.96	d	5-H	2.74	t	3-H
3.78	s	OCH_3	1.88	m	2-H
3.77	s	OCH_3	1.74	dt	7-H
3.32	m	10-H	1.58	br t	9-H
3.14	m	1-H	1.47	br t	8-H

$$J_{7,8} = J_{7,9} = J_{8,9} = 7.0; J_{3,6} = 5.5; J_{2,3} = J_{6,7} = 4.0; J_{4,5} = 2.8;$$

$$J_{1,2} = J_{1,9} = J_{2,10} = J_{8,10} = 1; J_{1,8} = J_{9,10} < 1 \text{ Hz}$$

Photolysen von 239a und 239b

Direkte Belichtung (Quarzfilter, 150W-Hg-Hochdrucklampe, $3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen in hochgereinigtem Acetonitril) von 239a und 239b führt nach 30min in jeweils 90% Ausbeute zu den kristallinen Snouten-Derivaten B10 und B11.



Die Grundgerüste dieser beiden neuen Verbindungen sind bereits auf anderem Wege hergestellt worden²⁶⁶⁾.

Ihre thermische Stabilität wurde in CCl_4 -Lösung getestet: Während B10 bei 200°C stabil bleibt, addiert B11 in noch nicht näher geklärter Weise das Lösungsmittel an die Cyclobutenbindung. Es wäre interessant festzustellen, ob B10 bei höheren Temperaturen in 241 überführbar ist. Aus zeitlichen Gründen konnten wir jedoch noch keine Gasphasenthermolysen durchführen. (Die Gasphasenthermolysen des B11 entsprechenden Kohlenwasserstoffes führt zur Öffnung des Cyclobutenringes^{266a)}.)

Die Strukturen von B10 und B11 sind durch analytische und spektroskopische Daten belegt.

In den UV-Spektren ist nur noch Endabsorption sichtbar, womit das Verschwinden des Maleinsäurediesterchromophors angezeigt wird. Den ^1H -NMR-Spektren lassen sich die C_s -Symmetrien entnehmen. Eine vollständige Zuordnung aller Protonen ist allerdings wegen teilweise identischer Kopplungsverhältnisse (z.B. $J_{1,7} = J_{1,11}$ in B10) nicht möglich.

Die Belichtung einer verdünnten Lösung von 239a in Aceton führte lediglich zu polymeren Produkten.

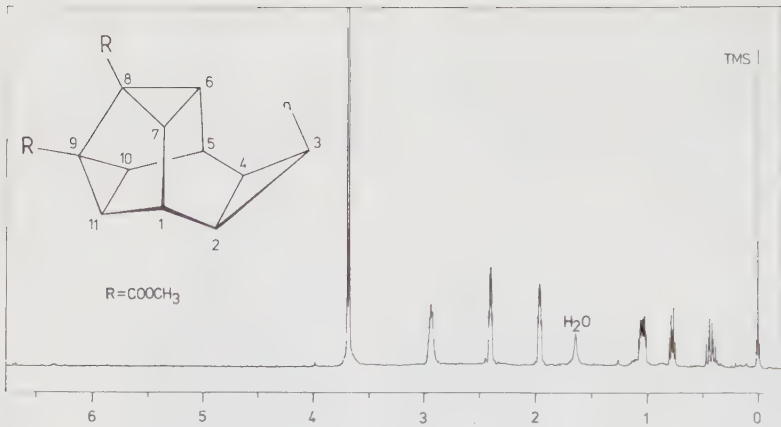


Abb. 80: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von B10

δ = 3.70	s	OCH ₃	δ = 1.96	m	10-, 11(6-, 7)-H
3.67	s	OCH ₃	1.04	m	2-, 4-H
2.94	m	1-, 5-H	0.77	dt	3n-H
2.41	m	6-, 7(10-, 11)-H	0.43	dt	3x-H

$$J_{2,3x} = J_{4,3x} = 8.0; J_{1,2} = J_{3n,3x} = 5.5; J_{2,3n} = 4.0; J_{7,11} \sim 1 \text{ Hz}$$

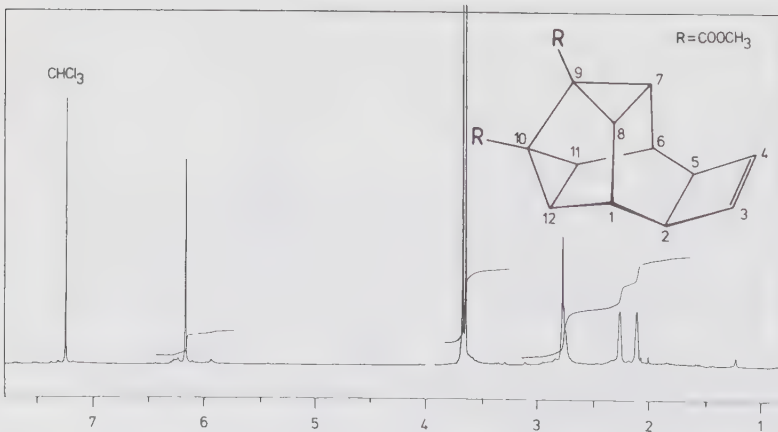


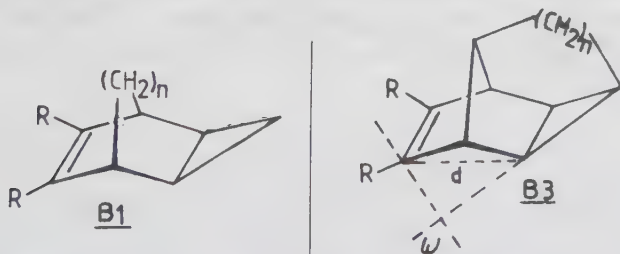
Abb. 81: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von B11

$\delta = 5.18$	's'	3,4-H	$\delta = 2.77$	m	1,6-H
3.67	s	OCH ₃	2.27	m	11,12-H
3.64	s	OCH ₃	2.11	m	7,8-H
2.78	s?	2,5-H			

Diskussion und Ausblick

Die Einheitlichkeit der Isomerisierungen $239a \rightarrow B10$ und $239b \rightarrow B11$ paßt zu den bisherigen Vorstellungen über die geometrischen Bedingungen der $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition: Die am Modell geschätzten Interorbitalwinkel liegen für $239a$ und $239b$ oberhalb der für $B3$ ($n=0,1$). Der Dreiring liegt desto flacher, je länger die Brücke ist. Für $B3$ ($n=2$) findet man ähnliche Verhältnisse wie in $B1$ ($n=1$). Unter diesem Aspekt war also mit einem Ausbleiben der Reaktionen von vornherein kaum zu rechnen.

Die Unterschiede in den Interorbitalwinkeln ($86-97^\circ$) der bisher untersuchten Systeme (s. Tab. B.1) sind zu gering, um relevante Geometrieabhängigkeiten erwarten zu können. Allein $B3$ ($n=0$) fällt genügend aus diesem Rahmen, so daß dessen Belichtung spannend bleibt.

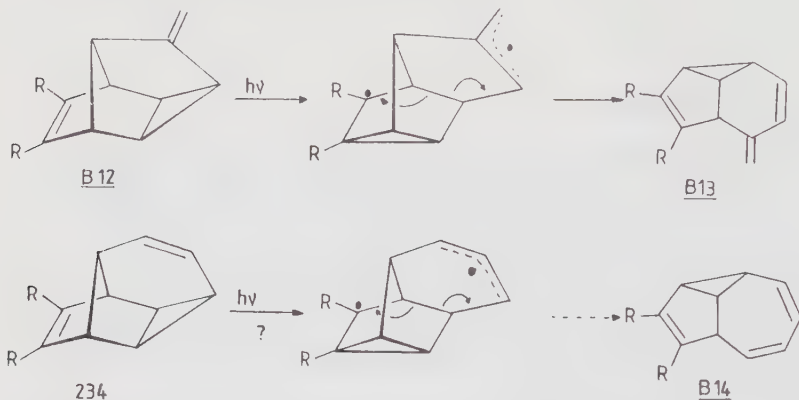


	n=0	n=1	n=2	n=0	n=1	n=2
ω ($^\circ$)	100	97 ^{a)}	86	72	87	95
d (Å)	2.66	2.50	2.54	2.66	2.54	2.54
$[2 + 2]$	?	+	+ ²⁵¹¹⁾	?	+	+ ^{b)}

Tab. B.1^{c)}

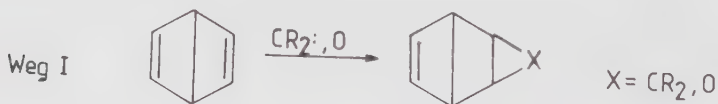
- Die Röntgenstrukturanalyse vom p-Brombenzolsulfonat des exo-Tricyclo $[3.2.1.0^{2,4}]$ octan-8-ols liefert für ω den Wert 96° ²⁶⁸⁾
- bezieht sich hier in nicht ganz exakter Weise auf $239a,b$
- Die Werte unterscheiden sich teilweise beträchtlich von den von HUNKLER angegebenen ²⁶²⁾.

Ein weiterer Testfall wäre 234. Analog den von AUGÉ, BASBUDAK und HERR untersuchten exo-Methylen-Systemen B12²⁶⁷⁾ ist die Umlagerung von 234 in B14 potentielle Konkurrenz.



3. Darstellung und Isomerisierung von Homo-Dewarbenzolen

Der Zugang zum Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en-gerüst gelingt im allgemeinen durch direkte Carbenaddition oder Epoxidation der entsprechenden Dewarbenzole²⁶⁹⁾. Ein spezieller Weg wurde von PAQUETTE und LEICHTER beschritten²⁷⁰⁾, auf den wir aber hier nicht näher eingehen wollen.



Unseres Wissens bislang ohne Beispiel ist die direkte Addition von Cyclobutadienen an Cyclopropene.



Wir haben auf beiden Wegen versucht, geeignete Verbindungen für die $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition zu synthetisieren. Als Ausgangsverbindungen wählten wir dafür den 2,3-Dimethylester des Dewarbenzols²⁷¹⁾, sowie Cyclobutadien selbst. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß

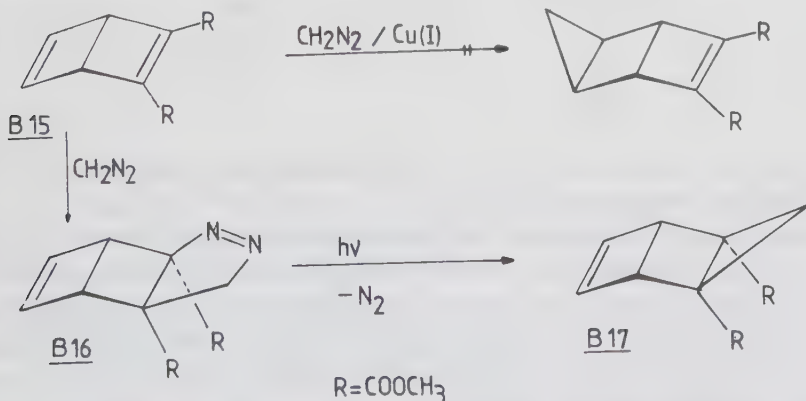
aus zeitlichen Gründen, bedingt durch den Wechsel auf das Hauptthema dieser Dissertation, nicht alle wünschenswerten Versuche durchgeführt werden konnten. Wir berichten daher nur über erste Ergebnisse.

Weg I

Die hohe Thermolabilität des Diesters B15 erfordert schonende Methoden zur Homologisierung. Simmons-Smith-Cyclopropanierung oder Dichlorcarbenaddition kommen deshalb von vornherein nicht in Frage.

Wir hofften nun, durch Cu-katalysierte Zersetzung von Diazomethan spezifisch die unsubstituierte (nukleophilere) Doppelbindung anzugreifen. Die Versuche in dieser Richtung führten jedoch meist zu oligo- oder polymeren Estern.

Mit Cu_2Cl_2 als Katalysator wurde das Pyrazolin B16 in ca. 50proz. Ausbeute erhalten. Zwar wurde eine N_2 -Entwicklung beobachtet, doch ist wohl die 1,3-dipolare Addition schneller als die Zersetzung des Diazomethans.



Bei der Umsetzung von B15 mit ätherischer Diazomethanlösung fallen bei 5°C bereits nach 1 h die ersten Kristalle von B16 (farblose Nadeln) aus. Insgesamt erhält man es in 82proz. Ausbeute. Es ist im Dunkeln auch bei Raumtemperatur über mehrere Wochen beständig.

Die exo-Stellung des Pyrazolinringes ist aus den sonst eindeutigen ^1H -NMR-Daten nicht ersichtlich. Sie ist jedoch durch die Folgechemie gesichert.

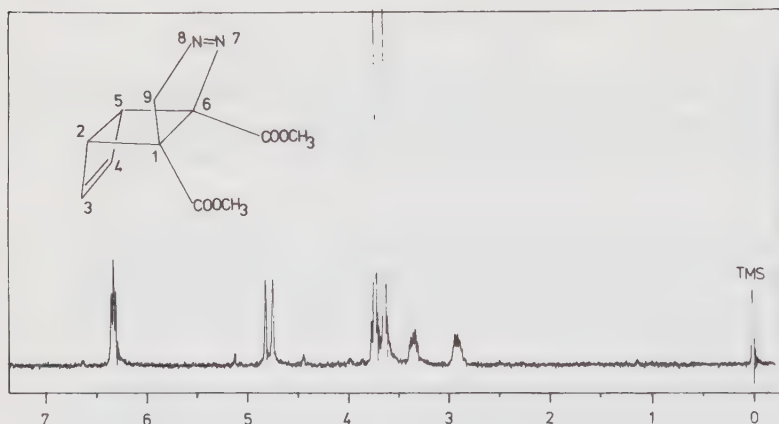


Abb. 82: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) von B16

$\delta = 6.30-6.37$	m	3,4-H	$\delta = 3.65$	s	OCH_3
4.98	<u>AB</u>	9-H	3.36	m	5-H
4.60	<u>AB</u>	9-H	2.93	m	2-H
3.73	s	OCH_3			

Im Hinblick auf die Darstellung von Homo-Dewarbenzolen machten wir aus der Not eine Tugend:

Nach Bestrahlung des Pyrazolins in einer Lösung aus hochgereinigtem Acetonitril (Pyrexfilter, Hanau Q81-Hg-Hochdrucklampe) konnten wir in 88proz. Ausbeute das - für unsere eigentlichen Zwecke an der falschen Seite homologisierte - B17 erhalten. Es fällt nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung als farbloses, an Licht und Luft leicht verharzendes Öl an.

Der massenspektroskopische Zerfall von B17 ($M^+ = 208$) ist wesentlich durch den Verlust eines Methylradikals (base-peak = 193) gekennzeichnet. Die für Phthalester charakteristische Masse $m/e = 163$ ist nur untergeordnet vorhanden, was dafür spricht, daß kein einfacher Zerfall in Phthalester und Methylen stattfindet. Zudem sind die Charakteristiken des Spektrums von B17 mit denjenigen von B16 kaum vergleichbar; d.h. hier dürften völlig verschiedene Umlagerungs- bzw.

Zerfallsmechanismen zum Zuge kommen.

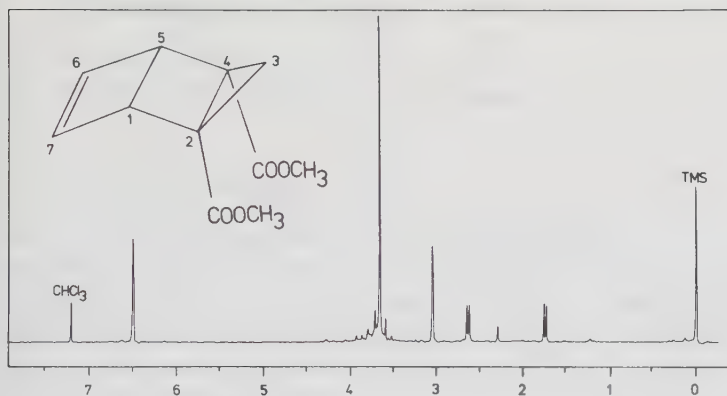


Abb. 83: ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von B17

$\delta = 6.50$	's'	6,7-H	$\delta = 2.64$	AM	3n(3x)-H
3.65	s	OCH_3	1.76	AM	3x(3n)-H
3.05	's'	2,5-H			

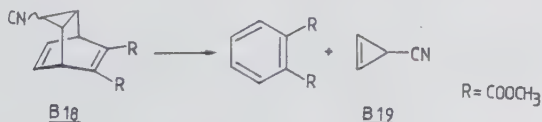
$$J_{3n,3x} = 5 \text{ Hz}$$

Weg II

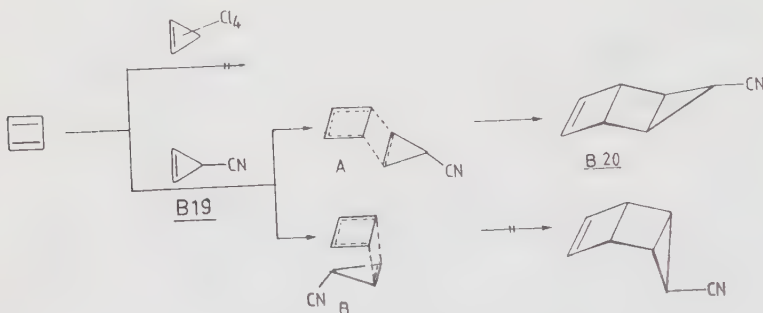
Statt Cyclopropen einzusetzen - dies wäre sicherlich der interessanteste Partner für die Umsetzung mit Cyclobutadien - haben wir zunächst nach leichter handhabbaren Derivaten gesucht.

Tetrachlorcyclopropen, dargestellt nach der Methode von TOBEY und WEST²⁷²⁾ reagiert nicht mit Cyclobutadien. 3-Cyanocyclopropen* hingegen ergab in 22proz. Ausbeute ein Addukt, dem wir die gestreckte

* KAGABU³⁰⁾ hatte B18 zusammen mit Anthracen erhitzt und dabei B19²⁷³⁾ in situ abfangen können. Für unsere Zwecke ist B19 durch Gasphasenenthermolyse aus B18 erhalten worden. Für die Darstellung danke ich Frau Dr. G. MCMULLEN.



Struktur B20 zuschreiben. Diese Strukturzuordnung beruht darauf, daß die Summe aus $J_{1,2'}$, $J_{2,4}$ und $J_{2,5}$ ca. 6 Hz beträgt. Die Kopplung $J_{1,2}$ sollte dementsprechend klein sein, was eher für eine trans-Anordnung spricht. Sterisch ist zudem der Übergangszustand A günstiger als B.



Nicht eindeutig ist die Stellung der Nitrilgruppe. Die nach Entkoppeln von 1-H/5-H annähernd bestimmbare Kopplung $J_{2,3} \sim 1$ Hz macht allerdings eher eine trans-Anordnung von 2-H und 3-H wahrscheinlich, welche auch den sterischen Anforderungen im Übergangszustand besser entspricht.

Neben den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten wird die Struktur durch das IR-Spektrum ($\nu_{\text{CN}} = 2240 \text{ cm}^{-1}$) und das Massenspektrum (base-peak: $m/e=116$ (M^+-H)) gut belegt.

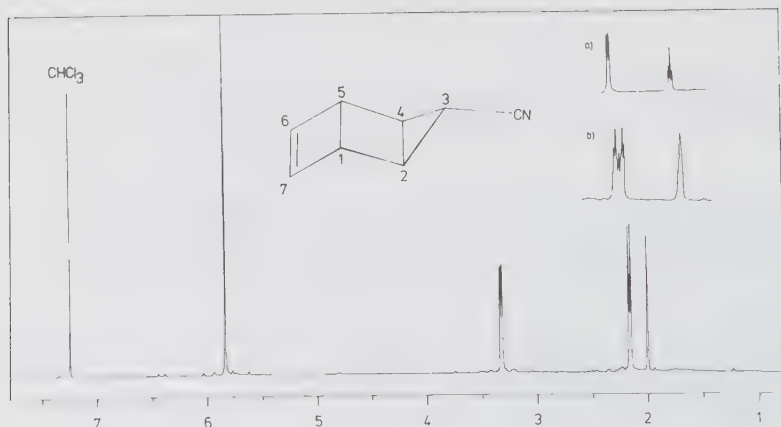


Abb. 84: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von B20.

$\delta = 5.84$	<u>AA'</u> ' <u>XX'</u>	6,7-H	$J_{2,3} = 1; J_{1,7} + J_{7,6} = 2;$
3.34	<u>AA'</u> ' <u>MM'</u> <u>XX'</u>	1,5-H	$J_{1,2} + J_{2,5} + J_{2,4} = 6 \text{ Hz}$
2.16	<u>AA'</u> ' <u>BMM'</u>	2,4-H	
2.00	<u>BMM'</u>	3-H	

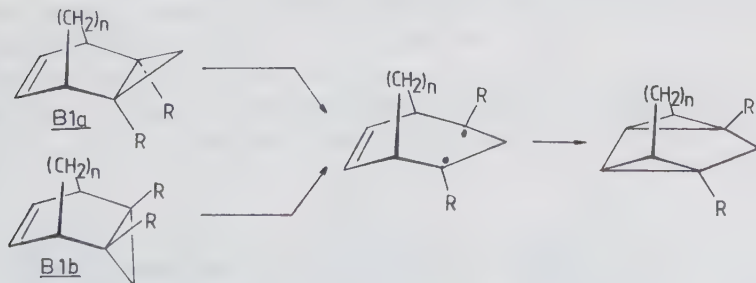
- a) nach Einstrahlen in 1-,5-H
b) Dehnung des unentkoppelten Spektrums

Isomerisierung von B17 und B20

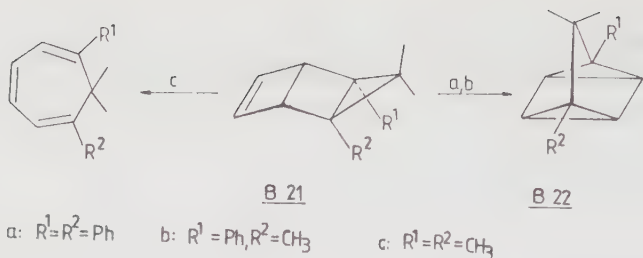
Der Versuch einer photochemischen Isomerisierung wurde lediglich mit B20 unternommen.

Es zeigte sich, daß bei direkter Belichtung (Quarzfilter, 150W-Hg-Hochdrucklampe, 15 h) einer Lösung ($4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) in hochgereinigtem Acetonitril Polymerisationsreaktionen im Vordergrund stehen. Diese sind letztlich wahrscheinlich auf leichte H-Abstraktion und Bildung mehr oder weniger stabiler Radikale zurückzuführen.

Thermische $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen in Systemen der Struktur B1a,b sind vor allem durch die Arbeiten von PRINZBACH, MARTIN und MUKAI bestens bekannt geworden²⁷⁴⁾. Im Einklang damit, daß es sich um thermisch 'verbotene' Reaktionen handelt, führen sie nur dann zum Erfolg, wenn die Cyclopropanbindung durch radikalstabilisierende Substituenten geschwächt wird. Eine diradikalische Zwischenstufe läßt auch verstehen, daß exo- und endo-Verbindungen gleichermaßen gut isomerisieren.

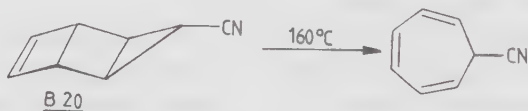


Wie PAQUETTE zeigen konnte²⁷⁰⁾, ist eine derartige intramolekulare Radikalabfangreaktion in Homo-Dewarbenzolen auch dann noch möglich, wenn mindestens ein Substituent radikalstabilisierend wirkt.



Anderenfalls ist die - mechanistisch nicht vollständig geklärte - Bildung von Cycloheptatrienen (u.U. über das Bicyclo[3.2.0]heptadien-system) bevorzugt^{269a,269d,270}).

Das thermische Verhalten von B17 und B20 entspricht nun völlig den aus dem vorstehenden abzuleitenden Erwartungen: B20, gelöst in CCl_4 , lagert sich bei 160°C mit einer Halbwertszeit von ca. 40 min in 7-Cyanocycloheptatrien um. Die Zuordnung des Produktes erfolgt dabei aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Vergleiches mit einer authentischen Probe.



B17 dagegen isomerisiert bei 100°C in C_2Cl_4 -Lösung innerhalb von 4 h quantitativ in den Quadricyclanester 59. Dieser Reaktionsverlauf entspricht exakt demjenigen von B21a nach B22a.



59 kristallisiert nach mehreren Tagen in Form von farblosen Quadern aus der langsam eingeeengten Reaktionslösung aus. Seine Struktur wird zwanglos durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie die üblichen Daten belegt.

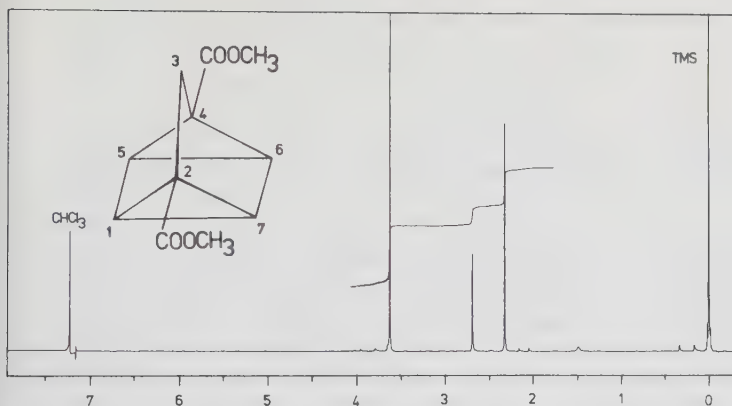
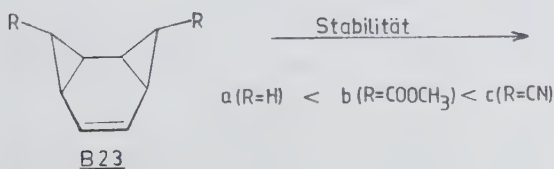
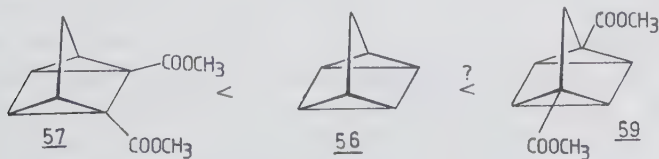


Abb. 85: ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, CDCl_3) von 59

$\delta = 3.63$	s	OCH_3
2.69	's'	3-H
2.27	's'	1,5,6,7-H

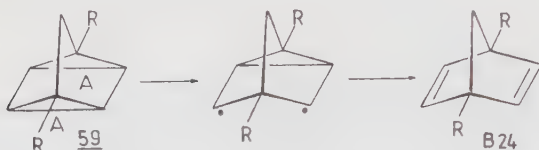
2,4-estersubstituierte Quadricyclane sind nicht bekannt. 59 stellt deshalb eine wertvolle Ergänzung zu seinem 1,5-disubstituierten Isomeren 57 dar.

Entsprechend einer von HOFFMANN aus den Erkenntnissen am Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht aufgestellten Theorie²⁷⁵⁾, nach der elektronenziehende Substituenten am Cyclopropanring die gegenüberliegende Bindung stabilisieren, erwarteten wir für 59 eine gegenüber 56 höhere kinetische Stabilität. Ein solcher Effekt wird beispielsweise an Bis- σ -homobenzolen erkennbar. Während B23b und B23c bei Raumtemperatur stabile Verbindungen sind²⁷⁶⁾, isomerisiert B23a vollständig innerhalb weniger Minuten (vgl. Teil A, Kap. 6.3).



B23

Die bei fünf Temperaturen (145.0, 160.0, 170.0, 175.0 und 180.0°C) in entgastem Tetrachloräthylen über die Abnahme von 59 verfolgte Isomerisierung 59 → B24 läßt indessen eine Stabilisierung der Bindungen A nicht erkennen. Vielmehr weisen die kinetischen Parameter (vgl. auch S. 16, Tab. 2.1) auf eine geringere Reaktivität von 56 hin ($t_{1/2}$ (160°C): 56 = ca. 270 min, 59 = 106 min).



$$\Delta H^\ddagger = 36.78 \pm 0.41 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 7.50 \pm 0.94 \text{ e.u.}$$

$$E_a = 37.52 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$$

$$\lg A = 15.03 \pm 0.2$$

Wir müssen dieses Ergebnis insofern kritisch beurteilen, als es uns nicht gelungen ist, B24 aus den Thermolyselösungen zu isolieren. Wir hofften, daß es ähnlich wie 59 auskristallisieren würde; nach Abdampfen des Lösungsmittels über mehrere Tage fanden wir jedoch lediglich Verharzungsprodukte vor. Obwohl die Lösungen sich bereits während der thermischen Belastung braun gefärbt hatten, ließen die ^1H -NMR-Spektren noch nicht auf Polymerisation schließen.

Wegen dieses Umstandes kann auch die Charakterisierung von B24 vorläufig nur ^1H -NMR-spektroskopisch erfolgen. Die hohe Symmetrie des Spektrums und die Lage der Signale lassen jedoch kaum an der Struktur zweifeln.

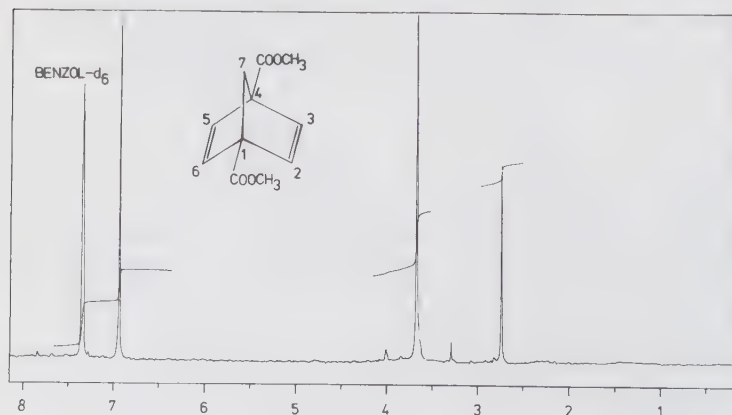


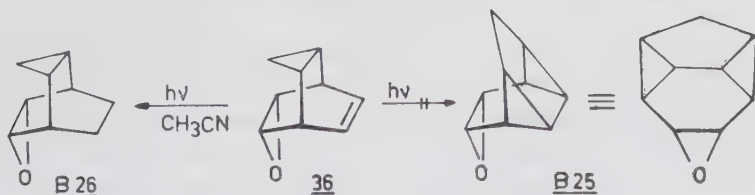
Abb. 86: ^1H -NMR-Spektrum (180 MHz, Benzol- d_6) von B24

$\delta = 6.93$	s	2,3,5,6-H
3.67	s	OCH ₃
2.73	s	7-H

4. Versuch zur Darstellung eines überbrückten Tris- σ -homobenzols

Hinsichtlich ihrer präparativen Anwendung ist die $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition vor allem deshalb hervorgetreten, weil es durch sie gelang, aus Bishomobarrelenen, bzw. Snoutenen verbrückte Tris- σ -homobenzole darzustellen^{251d,f,g)}.

In Fortführung der Arbeiten von S. KAGABU²⁷⁾ haben wir versucht, das Epoxid 36 auf photochemischem Wege in das unsubstituierte trans-Trishomobenzol B25 zu überführen. Die Belichtung einer stickstoffgesättigten, $9 \cdot 10^{-3}$ m Lösung in hochgereinigtem Acetonitril (Quarzfilter, Hanau Q81 -Hg-Hochdrucklampe) führte zwar in einer langsamen Reaktion (80% Umsatz nach 100 h) zu einem einheitlichen Produkt, jedoch handelte es sich dabei nicht um B25, sondern um das Hydrierungsprodukt B26. Gaschromatographisch ließ sich nach 100 h ein Verhältnis 36:B26 von 1:1 ermitteln. B26 entstand in ca. 16proz. Ausbeute; es mußte gaschromatographisch isoliert werden, wobei es sich als farbloses Öl darstellte.



Angesichts der von DE MEIJERE et al.^{251o)} erfolgreich durchgeführten Bestrahlung des entsprechenden carbocyclischen Bishomobarrelenes läßt sich unser bisheriges Ergebnis noch nicht auf einfache Weise deuten. Weitere Experimente zur Umsetzung von 36, vor allem Lösungsmittel- und Temperaturvariationen sind geplant. Es bleibt jedoch zu vermerken, daß G. SEDELMEIER auch bei erfolgreichen Cycloadditionen in Acetonitril immer auch Photohydrierungsprodukte in etwa gleichen Anteilen - bezogen auf die Produkte - erhielt^{253b)}. Unter diesem Aspekt neigen wir zur Ansicht, daß eine $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition in 36 -

wenn überhaupt – nur schwer erzielbar sein wird.

Die Struktur von B26 wird durch die üblichen Daten belegt. Es ist nicht nur die Symmetrie des ^1H -NMR-Spektrums (diese wäre auch in B25 vorhanden), sondern auch die Anzahl der Protonensorten, die wesentlich zur Strukturzuordnung beiträgt.

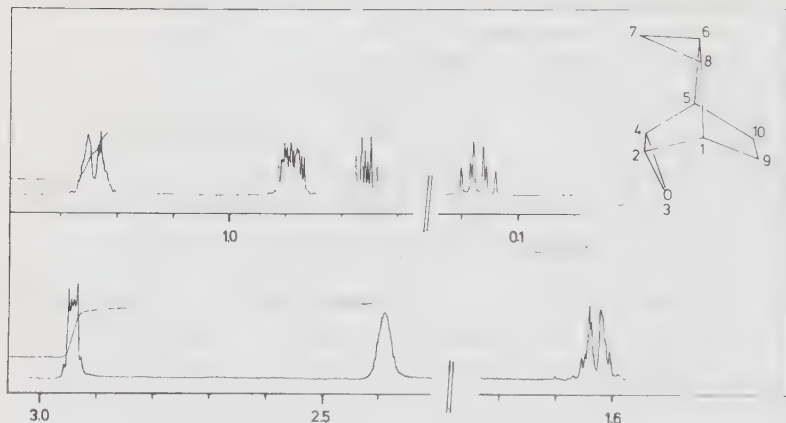


Abb. 87: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von B26

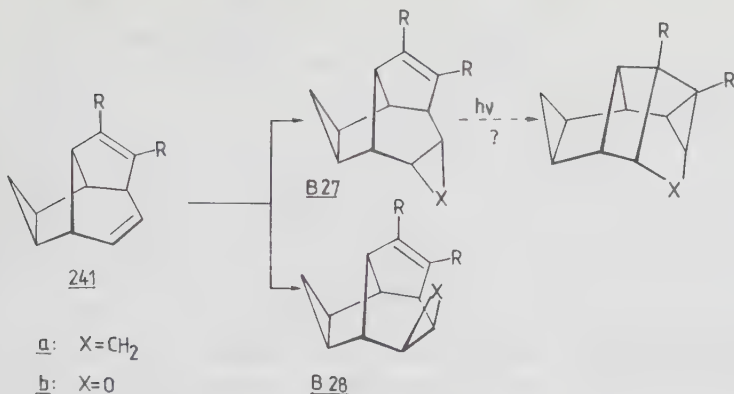
$\delta = 2.94$	m	2-, 4-H	$\delta = 0.89$	m	6-, 8-H
2.39	m	1-, 5-H	0.76	dt	7n-H
1.63	m	9n-, 10n-H	0.17	dt	7x-H
		(9x-, 10x-H)			
1.24	m	9x-, 10x-H			
		(9n-, 10n-H)			

$$J_{7x,8} = J_{7x,6} = 8; J_{7n,7x} = 5.5; J_{7n,6} = J_{7n,8} = 4 \text{ Hz}$$

5. Versuch einer $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition an nicht parallelen Bindungen

Wegen der komplikationslosen intramolekularen $[2\pi + 2\pi]$ -Photoreaktion von 241 (vgl. Kap.8.1.1, Teil A) sollte B27a eine gute Modellverbindung zur Realisierung einer $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition zweier nicht-paralleler Bindungen sein. Diese Variante ist bislang unbekannt

geblieben, nicht zuletzt aus Mangel an geeigneten Systemen.



Es soll sogleich bemerkt werden, daß auch unsere Bemühungen nicht zum gewünschten Erfolg führten, da bereits die Darstellung von B27a mit allen im folgenden aufgezählten Methoden scheiterte:

1. Diazomethan / Cu(I) in ätherischer Lösung
2. Simmons-Smith-Cyclopropanierung
3. Gaspar-Roth-Methode
4. Dichlorcarbenaddition
5. Diazoessigesteraddition

In allen Fällen konnte keinerlei Umsatz festgestellt werden.

Allein die Epoxidation mit mCpB verlief - unter Einsatz eines Überschusses an Oxidationsmittel - in langsamer Reaktion; erst nach 12-15 h wurde vollständiger Umsatz von 241 verzeichnet. Hauptprodukt war dabei mit 76% Ausbeute das von der Stereochemie her 'richtige' Produkt B27b. Sein Isomeres B28b entstand in 16proz. Ausbeute, es konnte erst durch wiederholte Dünnschichtchromatographie (Benzol/Essigester 9:1) abgetrennt werden.

Die Befunde sprechen dafür, daß die am Modell erkennbare Abschirmung der unsubstituierten Doppelbindung wirksam wird. Dabei schirmen die Estergruppen offenbar stärker ab als der Cyclopropanteil.

In diesem Gesamtzusammenhang wäre es sicher interessant, das Lumibullvalen 243 selbst zu cyclopropanieren.

Die Strukturen der farblosen, öligen Verbindungen B27b und B28b sind über IR-, massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Befunde ausreichend gesichert. Die Stellung der Oxiranringe ergibt sich dabei aus dem Zusammenhang von Diederwinkeln und Kopplungskonstanten unter der Prämisse, daß das Signal von 5-H bei niedrigerem Feld erscheint als dasjenige von 1-H.

	$\theta_{1,2}$	$J_{1,2}$	$\theta_{4,5}$	$J_{4,5}$
<u>B27b</u>	ca. 20°	5 Hz	ca. 40°	2 Hz
<u>B28b</u>	ca. 50°	2 Hz	ca. 30°	6 Hz

Die stereoelektronischen Voraussetzungen in B27b lassen nun eine $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition durchaus möglich erscheinen. Daß Oxirane diese Reaktion, wenngleich in geringen Ausbeuten (16%), einzugehen vermögen, zeigte erstmals M. KLAUS in unserem Arbeitskreis²⁷⁷⁾.

Die direkte Belichtung von B27b (10^{-3}m Lösung in hochgereinigtem Acetonitril, 150W, Quarzfilter) führte jedoch - gemäß der während 100 h mehrmals durchgeführten ^1H -NMR-Kontrolle - lediglich zur Bildung von Polymeren. Aufwendige Trennoperationen zur Isolierung eventuell vorhandener Produkte (< 5%) haben wir unterlassen.

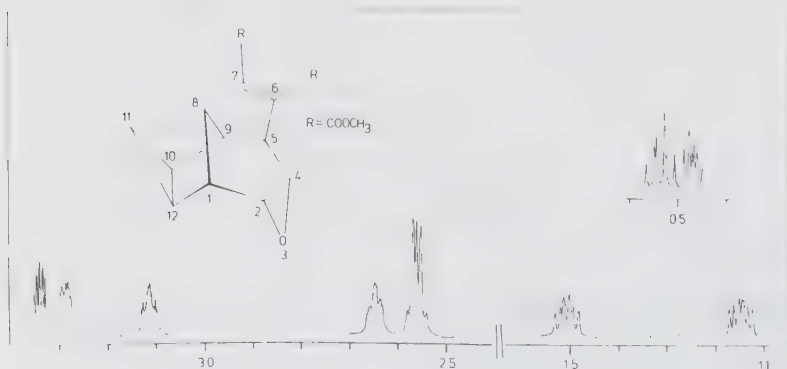


Abb. 88: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von B27b

$\delta = 3.80$	s	$\text{OCH}_3^{+)}$	$\delta = 2.56$	m	1-,9-H
3.78	s	$\text{OCH}_3^{+)}$	1.51	m	10(12)-H
3.34	m	4-H	1.15	m	12(10)-H
3.29	m	5-H	0.53		11-H
3.11	m	2-H	0.47		11-H
2.65	m	8-H			

+) nicht abgebildet.

$$J_{1,2} = J_{2,4} = J_{1,8} = J_{8,9} = J_{5,9} = 5; J_{4,5} = 2 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3): 165.48 (C=O), 164.37 (C=O), 145.05 (C-6(7)), 140.78 (C-7(6)), 53.74 (C-8), 52.21 (OCH_3), 52.18 (OCH_3), 51.80 (C-4), 50.27 (C-2), 45.20 (C-5), 44.15 (C-1(9)), 32.24 (C-9(1)), 21.77 (C-10(12)), 13.16 (C-12(10)), 8.88 (C-12)

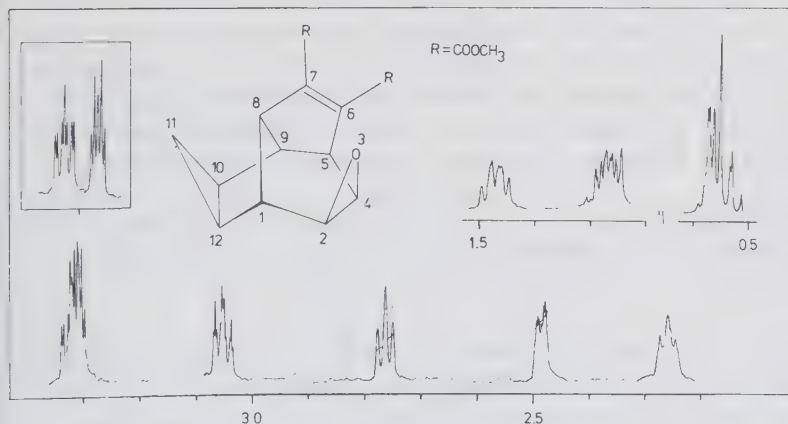


Abb. 89: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von B28b

Ausschnitt: in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:1

$\delta = 3.77$	s	$\text{OCH}_3^{+)}$	$\delta = 2.28$	m	8-H	$J_{1,8} = J_{8,9} =$
3.3	m	5-H $^{++)}$	1.47	m	10(12)-H	$J_{5,9} = 5; J_{4,5} =$
3.3	m	2-H $^{+++)}$	1.27	m	12(10)-H	6; $J_{1,2} = 2;$
3.05	m	4-H	0.56	m	11-H	$J_{2,4} = 4 \text{ Hz}$
2.76	m	9-H	0.53	m	11-H	
2.48	m	1-H				

+) nicht abgebildet; ++ in $\text{C}_6\text{D}_6\text{-CDCl}_3$: 3.13 ppm; +++ in $\text{C}_6\text{D}_6\text{-CDCl}_3$: 3.07 ppm

Zusammenfassung

Nach der Einführung in KAPITEL 1 beinhaltet KAPITEL 2 die Darstellung der zur Synthese von Bis-[2.X]- σ -homobenzolen benötigten tricyclischen Ketone 17-21, soweit sie noch nicht bekannt waren. In diesem Zusammenhang stehen auch die Homologisierung des Quadricyclanons und die Bishomodienaddition an das Homoquadricyclan. Zudem wird dessen Reaktivität diskutiert.

KAPITEL 3 beinhaltet die Darstellung der Bis-[2.X]- σ -homobenzolketone. Dabei werden aus den syn-Verbindungen 20 und 21 nicht nur die [1,3]-Verschiebungsprodukte, sondern auch diejenigen der Oxa-di- π -methanumlagerung erhalten. Photochemische Decarbonylierung führt zu den Kohlenwasserstoffen 94, 95 und 98, bei denen es sich um homologisierte Bicyclooctatriene, bzw. -tetraene handelt. Die Belichtung des Bishomodienadduktes 60 bzw. dessen Pyrazolins 62a führt nicht zu den entsprechenden estersubstituierten Bishomobenzolen. Versuche, die aus den Bishomobenzolketonen erhaltenen Alkohole zur Synthese von 94, 95 und 98 auszunützen, waren bislang wenig erfolgreich.

KAPITEL 4 beinhaltet die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Bis-[2.X]- σ -homobenzole. Es wird festgestellt, daß die Isomerisierungstemperaturen mit wachsender Homologisierung zunehmen, daß aber dennoch cis-trans-spezifische Produktbildungen auftreten. Diese können an Hand der Orbitalsymmetrieregeln plausibel gemacht werden.

KAPITEL 5 beinhaltet das thermische Verhalten der durch Ringaufweitung zugänglichen Bis-[3.1]- σ -homobenzolketone. Eine cis-trans-Differenzierung kann hier nicht mehr festgestellt werden.

KAPITEL 6 ist der Synthese und Thermolyse carbocyclischer Tris-[2.1.1]- σ -homobenzole gewidmet. Die Synthese liegt schwerpunktmäßig bei der Cyclopropanierung von Bishomobenzolalkoholen. Dabei wird auch die Bildung von Nebenprodukten bei der Simmons-Smith-Reaktion berücksichtigt. Die Thermolysen der Ketone 30 und 191 verlaufen wiederum stereospezifisch. Dabei wird für 191 ein dis-, kon-, konrotatorischer Öffnungsprozeß diskutiert. Schließlich wird durch Bestrahlen von 30 das lange gesuchte Bis-[1.1]- σ -homobenzol sichtbar gemacht. Mit dessen $\Delta G^\ddagger$ -Wert können wir auch den Einfluß des Cyclobutanringes auf die Cycloreversion diskutieren.

KAPITEL 7 beschreibt den Versuch der Darstellung von Mono-oxa-tris-[2.1.1]- σ -homobenzolen. Zwar gelingt die Darstellung der Epoxialkohole 225 und 226, bei deren Oxidation treten jedoch unerwünschte Umlagerungen ein.

KAPITEL 8 schließlich studiert das Verhalten höherer σ -Homobenzole. Die anzuwendenden Temperaturen sind jedoch so hoch, daß vernünftige Aussagen bezüglich der $[3\sigma \rightarrow 3\pi]$ -Isomerisierung nicht mehr gemacht werden können. Letztere ist jedoch noch nicht vollständig auszuschließen. Bei der Thermolyse von 239a entsteht ein Homolumibullvalenderivat 241. Dieses geht photochemisch unter allen Bedingungen $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen ein. Ferner wird versucht, die Grenzen der 6e-Cycloreversion in Homobenzolen zu umschreiben.

In TEIL B werden Beiträge zur photochemischen und thermischen $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition gebracht. Darin beinhaltet sind die Darstellungen der Tris-[3.1.1]- und Tris[3.2.1]- σ -homobenzole 239a und 239b. Diese stellen gute Substrate für die Photocyclisierung dar. Im weiteren wird die Darstellung von Homodewarbenzolen und deren thermische Isomerisierung beschrieben. Dabei wird der 2,4-Quadricyclandiester 59 erhalten. Seine Thermolyse deutet nicht auf eine Stabilisierung gegenüber Quadricyclan selbst hin. 3-Cyano-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en geht erwartungsgemäß in 7-Cyanotropiliden über. Bemühungen zur Darstellung eines überbrückten trans-Tris- σ -homobenzols aus 36 und zur Realisierung einer $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition nicht paralleler Bindungen führen nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden folgende Geräte benutzt:

1. NMR-Spektroskopie

^1H -NMR	60 MHz: Varian EM 360 und A 60
	90 MHz: Varian EM 390
	180 MHz: Bruker HX 180
	250 MHz: Bruker HX 250
	270 MHz: Bruker WH 270
	360 MHz: Bruker HX 360
	500 MHz: Bruker WM 500

^{13}C -NMR	25.2 MHz: Varian XL 100
	62.8 MHz: Bruker WH 250
	90.5 MHz: Bruker HX 360

Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, und Herrn Dr. D. Hunkler bin ich für die Aufnahme und Diskussion von ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn F. Reinbold und Frau J. Bittel danke ich für die Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren.

2. IR-Spektroskopie

Perkin Elmer 457 Grating Infrared Spectrometer

Für die Aufnahme der Spektren danke ich Frau C. Ley und Herrn F. Schillinger.

3. UV-Spektren

Spektrometer Zeiss DMR 21

4. Schmelzpunkte

Monoskop IV der Firma H. Bock, Frankfurt/M.

Büchi Schmelzpunktsapparatur der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

5. Massenspektren

Varian MAT CH-4

Varian MAT SM1-B

Herrn Dr. J. Wörth danke ich für die Aufnahme der Spektren.

6. GC-MS-Analyse

Finnigan; Quadrupoldetektor

Herrn Dr. H. Mäder von der BASF AG/Ludwigshafen danke ich für sein großes Entgegenkommen und seine Hilfe bei der Interpretation von Spektren. Herrn Ing. Köhler, ebenfalls BASF AG, sei für die Durchführung der Analysen gedankt.

7. Gaschromatographie

Perkin Elmer F 22

Herrn G. Fehrenbach danke ich für zahlreiche analytische und präparative gaschromatographische sowie photographische Arbeiten.

Für Säulenchromatographie wurden Kieselgel Woelm 0.05-0.20 nm und Kieselgel Machery & Nagel 0.063-0.60 nm, für PSC Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄ verwendet.

Frau R. Wolf danke ich für die Beschichtung zahlreicher Platten.

Die Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg durchgeführt.

Frau H. Bähr danke ich für ihre Sorgfalt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Dr. G. McMullen für ihr großes Entgegenkommen bei der Durchführung von Gasphasenthermolysen sowie Herrn E. Werlé für präparative Arbeiten. Herr Werlé hat im Rahmen der Synthese von 18 die Verbindungen 74b und 77a,b isoliert.

Für ihre Mithilfe danke ich weiterhin den Herren cand. chem. K. Fischer und M. Vogel. Herr Fischer war an der Bestrahlung von 30 beteiligt, Herr Vogel führte die Homologisierungsversuche mit 241 durch.

Bicyclo [2.2.2]octa-5,7-dien-2-on 34 via Tetracyclo [4.2.0.0^{2,8}.0^{5,7}]-octan-3-on 39

In einem 100 ml Rundkolben werden 2 g (18.9 mmol) Quadricyclanon in 70 ml einer ätherischen Diazomethanolösung (28 mmol CH₂N₂) gelöst. Der Ansatz wird 8 d bei -20°C stehen gelassen. Nach dieser Zeit ergibt die gaschromatographische Analyse (Carbowax 2.5%, 140°C) folgende Produktverhältnisse:

$$\underline{40} : \underline{34} : \underline{41} = 21 : 54 : 25$$

Wird der Äther bei einer Badtemperatur von -10°C am Rotationsverdampfer entfernt, so läßt sich 39 im Rückstand NMR-spektroskopisch nachweisen.

Zur Darstellung von 34 kann der Äther abdestilliert und der Rückstand chromatographiert werden (DC, Kieselgel, CH₂Cl₂/Äther 15 : 1, R_F-Werte: 42 = 0.83, 34 = 0.76, 40 = 0.58). 34 wird als farbloses Öl gewonnen.

Ausbeuten: 34: 1.05 g (8.75 mmol, 46.3%)

42: 0.18 g (1.5 mmol, 7.9%)

IR (34) (CCl₄): 3060, 2990, 2920, 1720, 1410, 1340, 1250, 1140, 1060, 965, 895, 840 cm⁻¹

MS (34): (70eV) m/e = 120 (M⁺, 1%), 92 (1%), 91 (C₇H₇⁺, 3%)
78 [(M - CH₂CO)⁺, 100%]

¹H-NMR (34): s. Abb. 1, S. 12

UV (34): λ_{max} (ε): 310 nm (87), 299 nm (137), 290 nm (131)

C₈H₈O (120.15) Ber. C 79.97 H 6.71

Gef. C 79.81 H 6.83

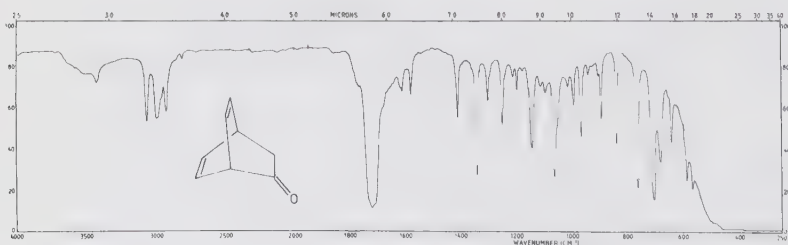


Abb. 90: IR-Spektrum von 34

Kinetik der Thermolyse von 39 in CCl_4 (39—34)

T (°C)	k (sec ⁻¹)	t _{1/2} (min)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
21.0	$1.74 \cdot 10^{-5}$	664	23.61
35.0	$1.31 \cdot 10^{-4}$	88	23.65
47.5	$4.67 \cdot 10^{-4}$	25	23.70

$$\Delta H^\ddagger = 22.75 \pm 1.72 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a = 23.28 \pm 1.70 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -2.79 \pm 5.59 \text{ e.u.}$$

$$\lg A = 12.63 \pm 1.2$$

Tricyclo [4.2.2.0^{2,4}]deca-3,9-dien-7-on-3,4-dicarbonsäuredimethylester (1a, 2a, 5a, 6a) 60

5.7 g eines frisch hergestellten Gemisches aus 39, 40 und 41, welches laut GC-Analyse ca. 50% 39 enthält (ca. 2.85 g (23.8 mmol)), werden in 68g (0.48 mol) ADM gelöst. Die Lösung wird 4 d bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließende Trennung erfolgt säulenchromatographisch (800g SiO_2 , CH_2Cl_2). Nachdem ADM, 40 und 41 abgetrennt sind, gewinnt man 6g eines öligen Rohproduktes ($R_f=0.1$), welches aus Äther/Pentan (5:1) bei -20°C kristallisiert. Man erhält so 5.8 g (93%) farbloser, quaderförmiger Kristalle.

Schmp. 84°C

IR (KBr): 2960, 1740, 1720, 1640, 1440, 1430, 1300, 1210, 1060 cm^{-1}

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ): 300 nm (430), 260 nm (1510)

Endabsorption: 230 (4700)

¹H-NMR: s. Abb. 3, S. 23

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (262.26) Ber. C 64.12 H 5.38

Gef. C 64.35 H 5.09

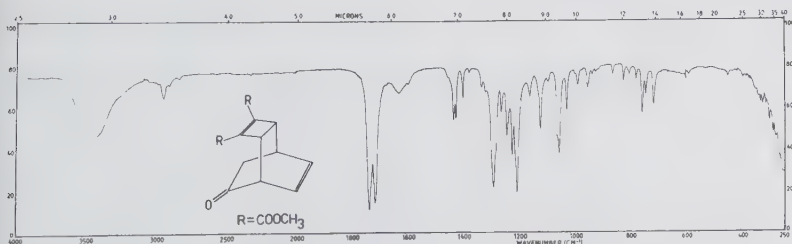


Abb. 91: IR-Spektrum von 60

4,5-Diaza-tetracyclo[7.2.2.0^{2,8}.0^{3,7}]trideca-4,12-dien-11-on-3,7 dicarbonsäuredimethylester (1 α , 2 α , 3 β , 7 β , 8 α , 9 α) (62a)

700 mg (2.67 mmol) 60 werden in 8 ml der üblichen CH₂N₂-Lösung (0.4 mmol/ml) gelöst. Bereits nach 3 h kristallisieren bei Raumtemperatur längliche weiße Nadeln aus. Nach 24 h werden diese abgesaugt. Man erhält 380 mg (1.25 mmol) des Pyrazolins 62a. Einengen der Mutterlauge am Rotationsverdampfer liefert einen weiß-gelben Rückstand (430 mg, ca. 1.41 mmol), der laut NMR-Spektrum ein 1:1-Gemisch der Pyrazoline 62a und 62b darstellt.

Ausbeute:62a: ca. 595 mg (1.96 mmol, 73.4%)

isoliert: 46.8%

62b: ca. 215 mg (0.71 mmol, 26.6%) (nicht isoliert)

Schmp.(Äther): 205°C (Zersetzung)

IR (KBr): 3050, 2980, 2960, 2930, 1745, 1730, 1720, 1555, 1430, 1330, 1290, 1270, 1260, 1135 cm⁻¹

UV (CH₃CH): $\lambda_{\max}$ (ϵ): 318 nm (230)

¹H-NMR: s. Abb. 4, S. 24

C ₁₅ H ₁₆ O ₅ N ₂ (304.31)	Ber.	C	59.20	H	5.30	N	9.21
	Gef.	C	59.48	H	5.23	N	9.00

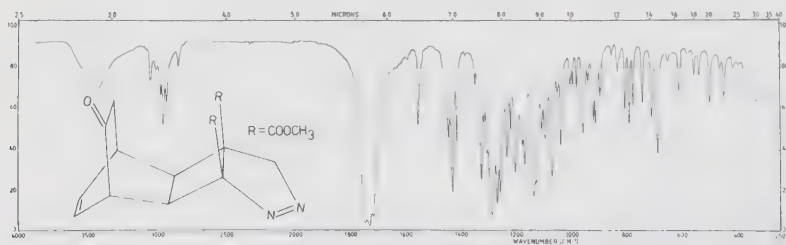


Abb. 92: IR-Spektrum von 62a

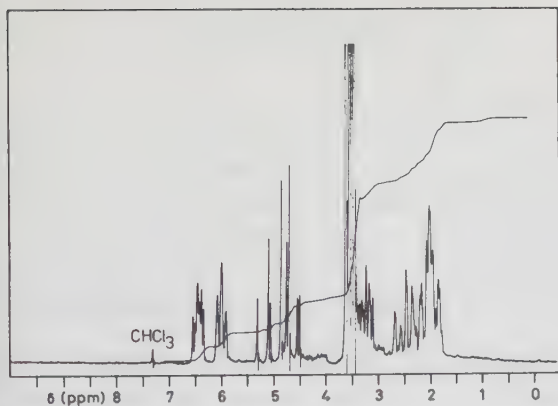


Abb. 93: ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3) des Gemisches 62a, 62b

3-Oxa-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9,10-trans-dicarbonsäure
(1 α , 2 β , 4 β , 5 α , 6 α , 8 α) 70a

16.2 g (0.3 mol) technisches Natriummethylat werden in 150 ml wasserfreiem Methanol aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension fügt man 17.6 g (85.4 mmol) des Anhydrids 68a und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Sodann zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und hydrolysiert anschließend den Rückstand mit ca. 200 ml Wasser, wobei ebenfalls 1 h unter Rückfluß erhitzt wird.

Nach dem Abkühlen der Lösung versetzt man mit konzentrierter HCl vorsichtig bis pH 1 - 2. Das ausfallende, kristalline Produkt wird abgesaugt und anschließend zunächst mit stark verdünnter, eiskalter HCl und dann mit wenig Äther gewaschen. Bei 80°C wird das Produkt in der Trockenpistole 3 - 4 h getrocknet (0.01 Torr). Man erhält so 16 g (83.6%) farbloser Kristalle.

Schmp.: 217 - 218°C

IR (KBr): 3500 - 2500, 1700, 1690, 1430, 1320, 1290, 1240, 830 cm^{-1}

^1H -NMR: s. Abb. 6, S. 28

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (224.2)	Ber.	C	58.93	H	5.39
	Gef.	C	58.95	H	5.41

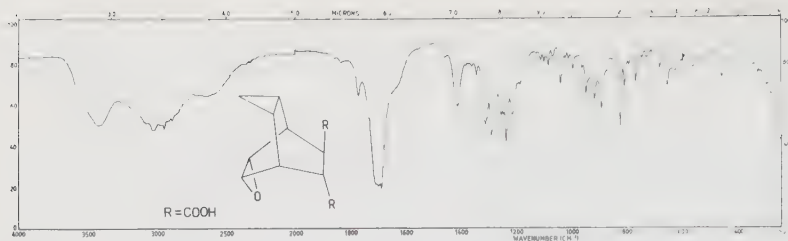


Abb. 94: IR-Spektrum von 70a

3-Oxa-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (1a, 2β, 4β, 5α, 6α, 8α) (36)

14.1 g (62.9 mmol) gut getrocknetes 70a werden in 170 ml wasserfreiem Pyridin unter N₂ gelöst. Zur gerührten Lösung fügt man auf einmal 60 g (135.4 mmol) Pb(OAc)₄ hinzu und steigert die Badtemperatur langsam auf 60-80°C. In diesem Temperaturbereich beobachtet man eine heftige Gasentwicklung. Nach deren Ende gießt man den gesamten Ansatz sofort auf 1 kg Eis und extrahiert nach Schmelzen des Eises dreimal mit je 100 ml Petroläther 30/50. Die Petrolätherphase wird nacheinander mit je 50ml 2n HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ filtriert man und destilliert den Petroläther an einer Kolonne langsam ab. Der Rückstand kann direkt zur Reduktion zu 71a eingesetzt werden. Zur Reinigung sublimiert man bei 80°C/30 Torr und erhält durchschnittlich 3g (35.5%) farbloser, wachsartiger Kristalle.

Schmp.: 48°C

Sdp.: 105°C/30 Torr

MS(70eV): m/e = 134 (M⁺, 8.2%), 133 (28%), 105 (100%), 91 (58%), 79 (62%), 78 (46%), 77 (54%), 66 (33%)

IR (KBr): 3050, 3010, 2950, 1350, 1250, 1210, 900, 820, 700 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 7, S. 28

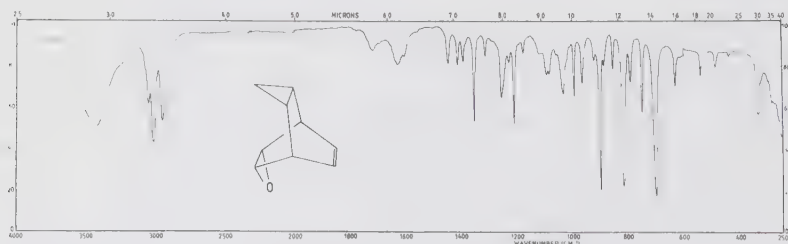


Abb. 95: IR-Spektrum von 36

8-Oxa-tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undecan-10,11-dicarbonsäureanhydrid (1a, 2a, 5a, 6a, 7 B, 9 B) (69b)

3.9 g (19.1 mmol) des Anhydrids 68b werden in 10 ml Trifluoressigsäure gelöst. Unter Eiskühlung fügt man sodann 6 ml 85proz. H₂O₂ hinzu und rührt über Nacht. Der Ansatz wird mit 30 ml H₂O verdünnt, und die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Man wäscht sie mit wenig Wasser nach, trocknet bei 80°C und 0.01 Torr in der Trocknepistole und erhält so 3g (71.8%) farblose Kristalle.

Schmp.: 225-227°C

IR (KBr): 2990, 2950, 2940, 1840, 1780, 1100, 980, 945 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 5, S. 27

C ₁₂ H ₁₂ O ₄ (220.22)	Ber.	C 65.45	H 5.49
	Gef.	C 65.35	H 5.56

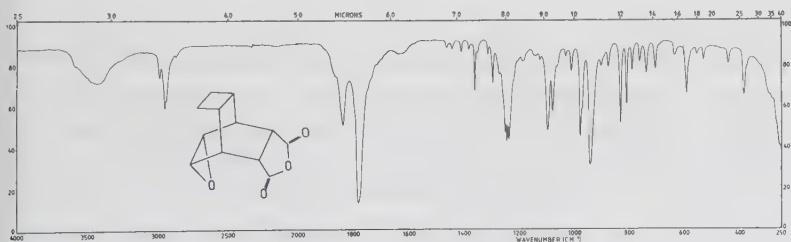


Abb. 96: IR-Spektrum von 69b

8-Oxa-tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undeca-10,11-transdicarbonsäure (1a, 2a, 5a, 6a, 7 B, 9 B) (70b)

Die Verseifung des Anhydrids 69b erfolgt analog der Vorschrift zur Darstellung von 70a (s. S.215). Aus 20 g 69b erhält man 20.7g (95.7%) farblose Kristalle.

Schmp.: 225°C

IR (KBr): 3500-2500, 1425, 1700, 830 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 8, S. 29

$C_{12}H_{14}O_5$ (238.22) Ber. C 60.50 H 5.92
Gef. C 60.45 H 5.94

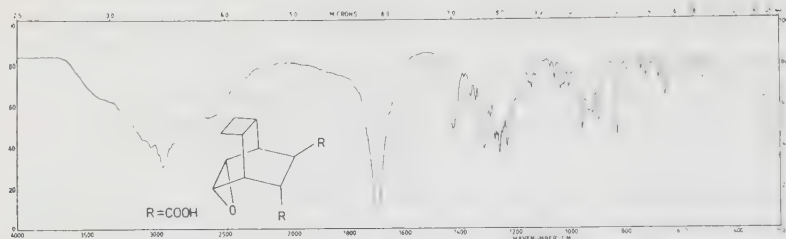


Abb. 97: IR-Spektrum von 70b

8-Oxa-tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undec-10-en (1a, 2a, 5a, 6a, 7a, 9a) (38)

Die Vorschrift ist analog derjenigen zur Darstellung von 36 (s. S.216). Aus 20g Dicarbonsäure 70b erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels 8.9g (71.7%) eines langsam kristallisierenden, farblosen Waxes, welches direkt zur Reduktion zu 71b eingesetzt werden kann. Zur Reinigung wird bei 80°C und 30 Torr sublimiert. Die Sublimation verläuft praktisch quantitativ. Man erhält farblose Kristalle.

Schmp.: 63°C

IR (KBr): 3060, 3020, 2980, 2940, 2860, 1395, 1360, 1140, 905, 690 cm^{-1}

¹H-NMR: s. Abb. 9, S. 30

MS (70 eV): m/e = 148 (M^+ , 6.5%); 94 (26%); 92 (23%); 91 (100%);
79 (32%); 78 (23%); 77 (20); 66 (29%); 39 (44%)

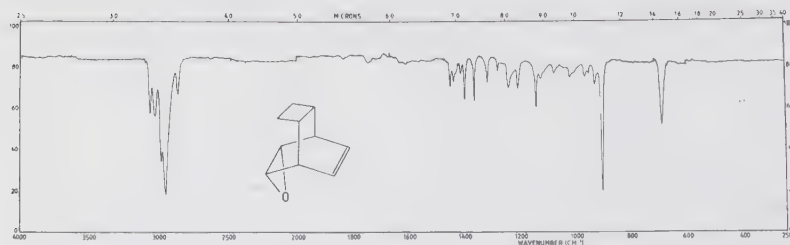


Abb. 98: IR-Spektrum von 38

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-ol (1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 6 α) (71a)

In einen 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Trockeneiskühler werden ca. 400 ml Ammoniak kondensiert. Man fügt 5g (0.22 mol) Natrium portionsweise hinzu und läßt 15 min rühren. Sodann werden 10g (75 mmol) 36, gelöst in ca. 25 ml Äther, zugetropft und 20 h gerührt. Danach wird überschüssiges Natriumamid mit Ammoniumchlorid zersetzt (bis zum Verschwinden der Blaufärbung) und der Ammoniak abgedampft (Stehenlassen bei Raumtemperatur). Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, nichtlöslicher Alkohol mit Äther aus dem Kolben gelöst und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 100 ml Äther extrahiert. Trocknen der gesammelten ätherischen Phasen über Na₂SO₄, Filtrieren und Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer ergibt einen wachsartigen Rückstand (8.3g, 81.7%), der direkt zur Oxidation eingesetzt werden kann.

Weitere Reinigung des bereits sehr sauberen Materials erfolgt durch Sublimation (120°C, 20 Torr). Das zunächst erhaltene Wachs kristallisiert nach längerem Stehen zu farblosen Nadeln.

Schmp.: 70°C

IR (KBr): 3600-3100, 3040, 3000, 2930, 1080, 1015, 990, 850, 700 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 136 (M⁺, 1%), 108 (9%), 92 (100%), 91 (56%)

NMR: s. Abb. 10, S. 31

C ₉ H ₁₂ O (136.19)	Ber. C	79.37	H	8.88
	Gef. C	79.02	H	9.10

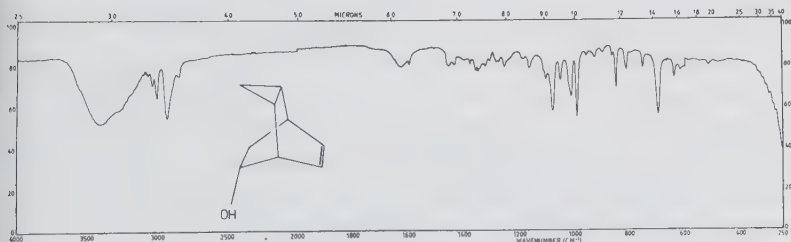


Abb. 99: IR-Spektrum von 71a

Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en-7-ol (1a, 2a, 5a, 6a, 7a) (71b)

Die Reduktion des Epoxides 38 erfolgt analog zur Darstellung von 71a (s.S.219). Aus 10g 38 erhält man nach entsprechendem Aufarbeiten 7.6g (75.0%) eines langsam kristallisierenden Waxes.

Schmp.: 68°C

IR (CCl₄): 3600-3100, 3040, 2970, 2930, 2860, 1095, 1080, 1060,
1030 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 150 (M⁺, 4%), 106 (19%), 91 (10%), 78 (100%)

¹H-NMR: s. Abb. 11, S. 32

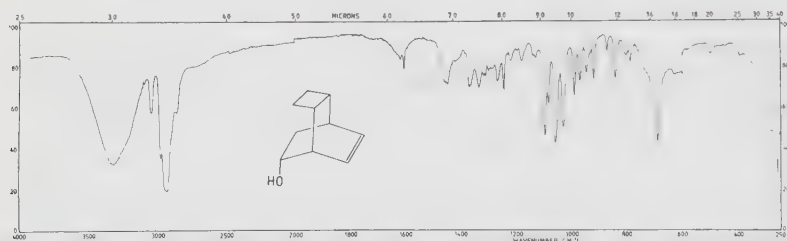


Abb. 100: IR-Spektrum von 71b

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-on (1a, 2a, 4a, 5a) (20) und
8-Oxa-tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]dec-5-en-9-on (1a, 2a, 4a, 5a) (72)

Zu einer kräftig gerührten Lösung von 5g (36.8 mmol) 71a in 50 ml CH₂Cl₂ werden 9.1g (42.3 mmol) Pyridiniumchlorochromat gefügt. Nach 6 h ist 71a dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar; jetzt wird der gesamte Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und kräftig mit Äther nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird sodann abdestilliert und der gelbe Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂, SiO₂, R_f ~ 0.6). Die Reinheit des öli- gen Produktes 20 (2.90g, 58.8%) wird gaschromatographisch kontrolliert (Carbowax C 20M, 2.5%, 140°C) und erweist sich als >98%.

20:

Sdp.: 95°C/1 Torr

IR (Film): 3050, 3000, 2950, 2920, 1720, 1595, 1455, 1410, 1340,
1340, 1160, 770, 730, 685 cm⁻¹

MS (70 eV): $m/e = 134$ (M^+ , 8%), 105 (10.4%), 106 (6.4%), 92 (100%),
91 (84%), 79 (8.8%) 78 (11.2%), 77 (9.6%)

UV (Äther): $\lambda_{\max}$ (ϵ): 318 nm (64), 306 nm (114), 296 nm (113),
287 nm (85)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 12, S. 32

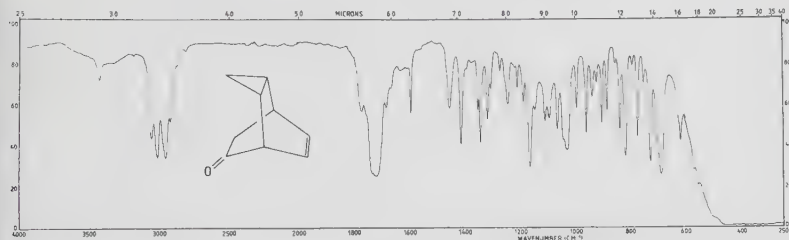


Abb. 101: IR-Spektrum von 20

Der Rückstand auf der Säule wird mit Äther eluiert. Nach Abziehen des Äthers erhält man ein Gemisch aus 20 und 72, welches dünn-schicht-chromatographisch getrennt werden kann (R_f (72) = 0.2; SiO_2 , CH_2Cl_2). Nach Entfernen des Elutionsmittels fällt 72 in Form eines farblosen Waxes an (200 mg, 3.6%). Weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation (120°C , 20 Torr), da Umkristallisieren von 72 nicht gelingt.

Schmp.: $58-59^\circ\text{C}$

IR (KBr): 3040, 3075, 1780, 1760, 1730?, 1640, 1170, 1190 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 150$ (M^+ , 63%), 122 (58%), 108 (56%), 91 (81%),
79 (100%), 78 (66%), 77 (59%), 68 (75%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 14, S. 35

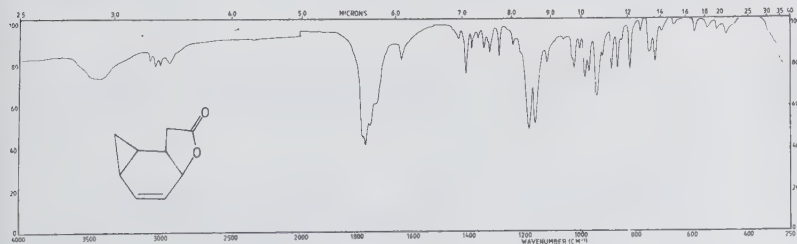


Abb. 102: IR-Spektrum von 72

Darstellung von Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en-7-on (1a, 2a, 5a, 6a) (21)

Die Oxidation des Alkoholes 71b wird entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von 20 durchgeführt (s.S. 220). In diesem Fall ist die Reaktion jedoch nach 1.5 h beendet. Die Chromatographie des Rohproduktes an einer Kieselgelsäule (CH₂Cl₂) liefert 21 (R_f = 0.5) als farbloses Öl nach Abziehen des Elutionsmittels. Aus 10g Alkohol werden 6.70g (67.91%) Keton mit einer Reinheit 98% gewonnen. Bei der Sublimation (100°C, 20 Torr) scheidet sich 21 als farbloses Wachs am Kühlfinger ab.

Schmp.: 52°C

IR (CCl₄): 3060, 2980, 2950, 2870, 1725, 1410, 1080 cm⁻¹

MS (70 eV) m/e: 148 (M⁺, 10%), 106 (20%), 92 (5%), 91 (17.5%),
79 (15%), 78 (100%), 77 (7.5%), 66 (5%), 65 (7.5%)

UV (Äther): λ_{max} (ε) = 315 nm (41), 304 nm (59), 294 nm sh

¹H-NMR: s. Abb. 13, S. 33

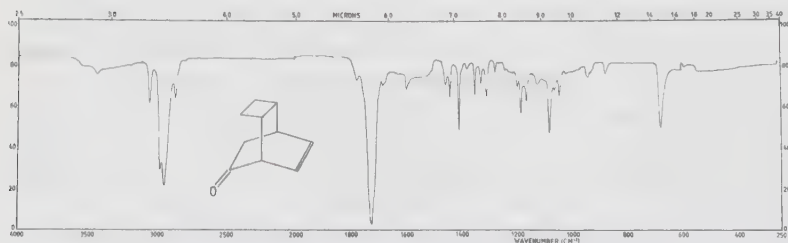


Abb. 103: IR-Spektrum von 21

Darstellung von Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en-7-on (1a, 2a, 5a, 6a) (18)

1 g (6.85 mmol) 19 werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und nach Zusatz von 100 mg Pd/BaSO₄-Katalysator unter Normalbedingungen hydriert. Nach Aufnahme von 153 ml (6.83 mmol) Wasserstoff wird vom Katalysator filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Zurück bleibt ein farbloses Öl (1g, 98.5%), welches laut gaschromatographischer Analyse lediglich aus einer Komponenten besteht (Carbowax

2.5%, 120°C, $R_t = 600$ sec).

IR (CCl₄): 3060, 2980, 2940, 2850, 1730 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 148 (M⁺, 8%), 106 (15%), 91 (13%), 78 (100%)

¹H-NMR: s. Abb. 15, S. 37

UV (Äther): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 307$ nm (96), 295 nm sh, 315 nm (54)

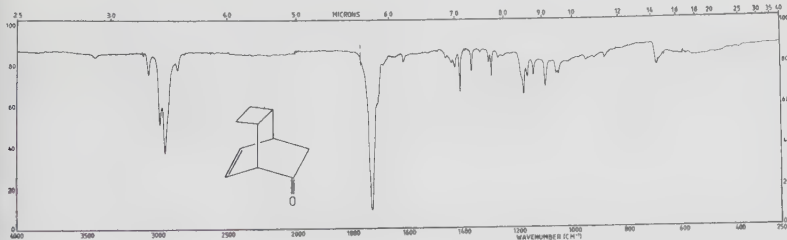


Abb. 104a: IR-Spektrum von 18

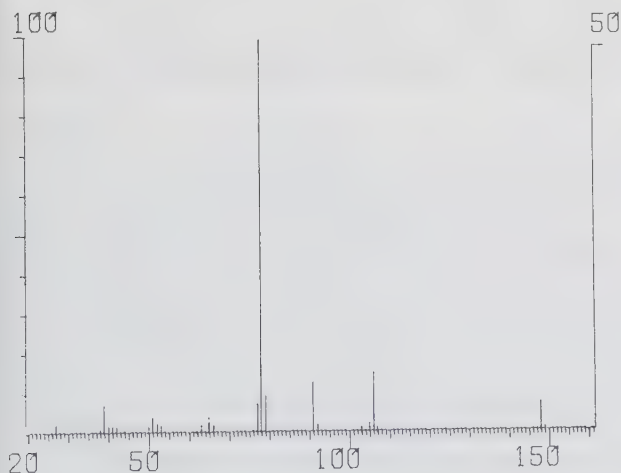


Abb. 104b: Massenspektrum von 18

Hexacyclo[8.3.3.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{13,14}]octadeca-11,15,17-trien-5-carbonsäurenitril (1 α , 2 α , 3 β , 4 α , 5 α , 7 α , 8 β , 9 α , 10 β) (77a) und Hexacyclo[8.3.3.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{13,14}]octadeca-11,15,17-trien-5-carbonsäurenitril (1 α , 2 α , 3 β , 4 α , 5 β , 7 α , 8 β , 9 α , 10 β) (77b)

30 g (288.46 mmol) Cyclooctatetraen, 30 g (566 mmol) Acrylnitril und 0.5 g t-Butylbrenzkatechol werden unter Inertgas (Argon) in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Dieses wird nun auf 180°C erhitzt. Die Lösung färbt sich dunkel. Nach 18 h läßt man abkühlen und destilliert den Reaktionsansatz zunächst im Wasserstrahlvakuum, um überschüssiges Acrylnitril und COT zu entfernen, sodann bei 0.5 mm bis das Destillat im Kühler zähflüssig bis fest wird. Man erhält 6.2 g (39.49 mmol, 13.69%) des von uns nicht näher untersuchten Nitrilgemisches.

Nach Erhöhen der Sumpftemperatur bis auf 250°C erhält man weitere 5g eines zähflüssigen Destillates. Diese Fraktion löst man in ca. 20 ml Chloroform und läßt im unverschlossenen Gefäß stehen. Dabei kristallisieren 3 g (11.49 mmol, 3.98%) 77a aus. Nach Absaugen der Kristalle beginnt sich 77b nach mehreren Tagen aus der Mutterlauge abzuscheiden (1.00 g, 383 mmol, 1.33%). Die gewonnenen Substanzen werden aus Aceton umkristallisiert und an der Ölpumpe getrocknet.

77a:

Schmp.: 187°C

IR (KBr): 3050, 3020, 3000, 2980, 2940, 2920, 2230, 1640, 1630, 1205, 810, 780, 765, 750, 730, 715, 650 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 261 (M⁺, 43%), 130 (M⁺-C₉H₉N, 71%), 129 (100%), 128 (47%)

¹H-NMR: s. Abb. 17, S. 39

C ₁₉ H ₁₉ N (262.36)	Ber.	C	87.31	H	7.33	N	5.36
	Gef.	C	87.06	H	7.23	N	5.33

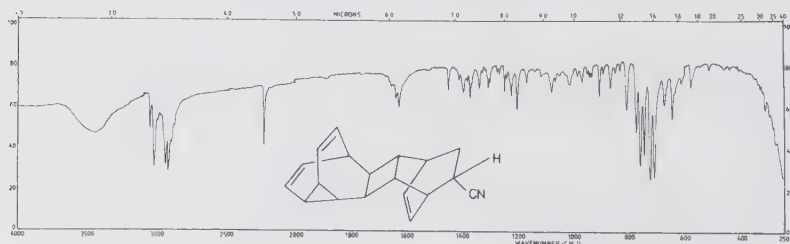


Abb. 105: IR-Spektrum von 77a

77b: farblose Kristalle

Schmp.: 135°C

IR (KBr): 3005, 2980, 2930, 2920, 2230, 1640, 1380, 760, 740 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 18, S. 40

C ₁₉ H ₁₉ N	(261.36)	Ber.	C	87.31	H	7.33	N	5.36
		Gef.	C	86.94	H	7.14	N	5.31

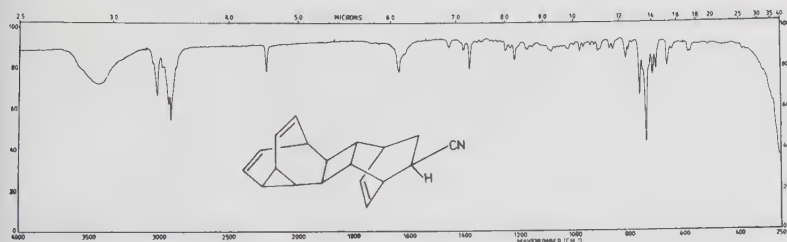


Abb. 106: IR-Spektrum von 77b

7-Chlor-7'-Cyano-tricyclo[4.2.2.0^{2,4}]deca-3,9-dien (74b)

In einem 1-l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer werden 35 g PCl₅ unter Stickstoff in 200 ml wasserfreiem Chloroform suspendiert. Man gibt zunächst 25 ml Pyridin und dann 18.6 g (118.4 mmol) des Nitrilgemisches 73a,b in die Suspension.

Das Gemisch wird nun unter Rühren bis zum Sieden erhitzt, wobei es sich allmählich dunkel färbt. Nach 78 h gießt man den gesamten Ansatz auf Eiswasser, wäscht die wässrige Phase zweimal mit Äther und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer liefert 20 g eines dunklen, flüssigen Rückstandes, der ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wird. Man löst ihn in 135 ml DMSO und fügt 15 g KOH (gelöst in 5ml Wasser) dazu. Nach 24 h Rühren gießt man das Gemisch auf 200 ml Eiswasser und extrahiert fünfmal mit Petroläther (b.p. 30-50°C). Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Petroläthers liefert einen öligen Rückstand, der der Sublimation unterworfen wird. Bei 100°C und 12 Torr gewinnt man zunächst 8.8 g (60.27 mmol, 50.91%) des Ketons 19. Danach beginnen sich die weißen Kristalle des

Chlornitrils 74b abzuscheiden (1.0 g, 4.43%).

74b

Schmp.: 81°C

IR (KBr): 3120, 3055, 2950, 2920, 2240, 1445, 1375, 1305, 1295,
810, 755, 730 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 16, S. 38

C ₁₁ H ₁₀ ClN	(191.66)	Ber.	C 68.90	H 5.26	N 7.31	Cl 18.50
		Gef.	C 68.87	H 4.99	N 7.07	Cl 18.25

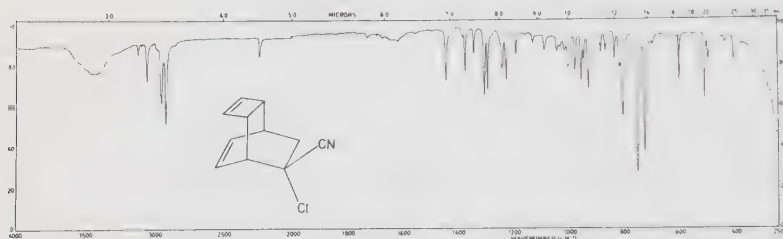


Abb. 107: IR-Spektrum von 74b

Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en-8-on (1α, 2 β, 4 β, 7α) (23)

Eine Lösung von 15g (0.11 mol) 17 in 1500ml frisch destilliertem Äther wird nach Spülen (15 min) mit 99.999proz. Stickstoff dem Licht ausgesetzt (Hanau TQ 2024, 2000 W, Quarzfilter, 15°C). Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt, da die Umsatzgeschwindigkeit sehr stark von der Güte der Lampe abhängt. Beträgt das Flächenverhältnis von 17:23 ca. 2:1 (Carbowax 20 M, 2.5%, 140°C, R_t (17) = 3.8 min, R_t (23) = 4.5 min), so wird die Bestrahlung abgebrochen und das Lösungsmittel zusammen mit Tropoliden und Keten abdestilliert. Zurück bleiben 10.5 g Rohprodukt, deren Trennung auf 30 Platten (25x25 cm², 30g SiO₂ je Platte, CH₂Cl₂) 3.2g (21.3%) 23 als farbloses, sich jedoch schnell nach gelb verfärbendes Öl liefert (R_f=0.75). Zudem können 6.5g (43.33%) 17 zurückgewonnen werden (R_f=0.6). Zu analytischen Zwecken wird 23 gaschromatographisch gereinigt (Carbowax 20M, 140°C).

Sdp.: 41°C/0.3 Torr

IR (Film): 3070, 3030, 2995, 2920, 1775, 1640, 725 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 134 (M^+ , 2%), 92 (96%), 91 (100%), 79 (4.4%),
77 (5%), 78 (6%)

UV (Äther): $\lambda_{\max}$ (ϵ): 305 nm (295)

$^1\text{H-NMR}$: Abb. 20, S. 47

$^{13}\text{C-NMR}$: s. S. 47

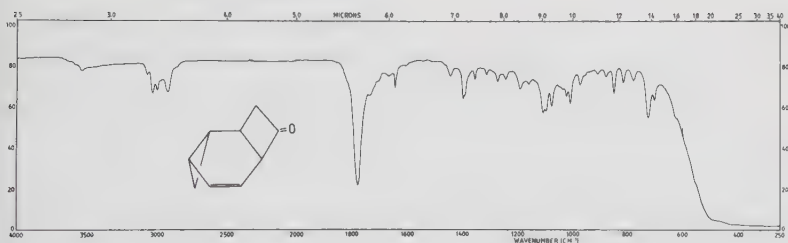


Abb. 108: IR-Spektrum von 23

Direkte Belichtung von 20; Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en-8-on
(1 α , 2 α , 4 α , 7 α) (26)

a. 8.2g (61.2 mmol) 20, gelöst in 400ml frisch destilliertem Äther, werden in einer Fallfilmbestrahlungsapparatur unter dauerndem Umwälzen der vorher mit 99.999proz. N_2 gespülten Lösung bestrahlt (Quarzfilter, 150W-Hg-Hochdruckbrenner). Der Fortgang der Reaktion wird gaschromatographisch bestimmt (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C) und bei einem Verhältnis von 26:20 = 2.0 abgebrochen (R_t (26) = 5.5 min R_t (20) = 4.5 min; bei dieser Temperatur findet sich bei R_t = 6.0 min eine Schulter, die dem Thermolyseprodukt 143 entspricht!). Den Äther destilliert man zunächst an einer 50cm langen, mit Raschigringen gefüllten Kolonne und dann an einer 20cm-Vigreux-Kolonne ab. Der Rückstand wird nun in eine kleine Liebig-Destillationsapparatur überführt und einer Vakuumdestillation unterworfen. Die Badtemperatur beträgt dabei maximal 80°C. Bei 40°C/20 Torr gehen 710 mg eines Gemisches über, das im wesentlichen aus Tropiliden und Cycloocta-1,3,6-trien besteht. Gaschromatographische (SE 30, 1%, 60°C) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse weisen ein Verhältnis Tropiliden:Cycloocta-1,3,6-

trien von 3.2 aus, entsprechend einer Ausbeute an

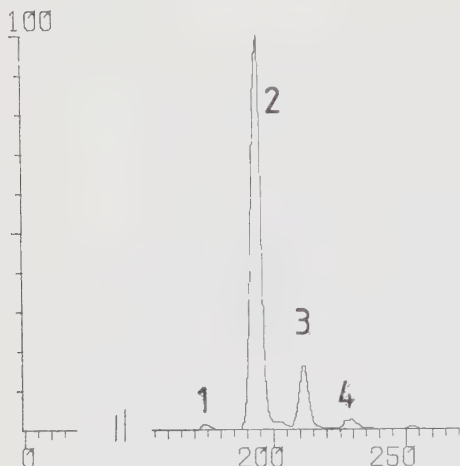


Abb. 109: Ionenstromchromatogramm des Destillates:

- 1: Isomeres von Cycloheptatrien
- 2: Cycloheptatrien
- 3: Cyclooctatrien ($M^+=106$)
- 4: Isomer von Cyclooctatrien ($M^+=106$)

Cyclooctatrien-1,3,6 von 2.6%.

Der Sumpf der Destillation (7.2g) wird plattenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2) getrennt. Aus der ersten Fraktion ($R_f=0.75$) gewinnt man 3.3g (40.2%) 26 als farbloses, sich schnell gelb färbendes Öl. Die zweite Fraktion ($R_f=0.6$) enthält 1.7g (20.7%) 20, und aus der Fraktion mit $R_f=0.3$ lassen sich 0.95g (11.6%) 85 gewinnen.

b. 15g (0.11mol) 20 werden in 1.5 l frisch destilliertem Äther gelöst und unter Durchleiten von 99.999proz. N_2 belichtet (Quarzfilter, Hg-Hochdrucklampe, 2000 W). Nach 9 h findet man laut GC-Analyse (Carbowax 20M, 2.5%) folgende Produktverteilung: 20:26:85 ($R_t=10.3$ min) = 57.7:6.3:2.5. Nach destillativem Entfernen von Äther und Kohlenwasserstoffen läßt sich 26 aus dem Produktgemisch (10g) auf die unter a. beschriebene Weise isolieren (6.0g, 40.0%).

Zur Charakterisierung von 85 s. 'Sensibilisierte Bestrahlung' von 20 (S. 229).

26:

IR (Film): 3070, 3035, 3000, 2960, 2880, 1775, 1635, 1395, 1285, 1070, 745 cm^{-1}

MS (70 eV) m/e = 134 (M^+ , 6%), 92 (83%), 91 (100%), 78 (11.3%), 65 (15.1%)

UV (Äther): $\lambda_{\max} (\epsilon)$: 300 nm (27)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 22, S.50

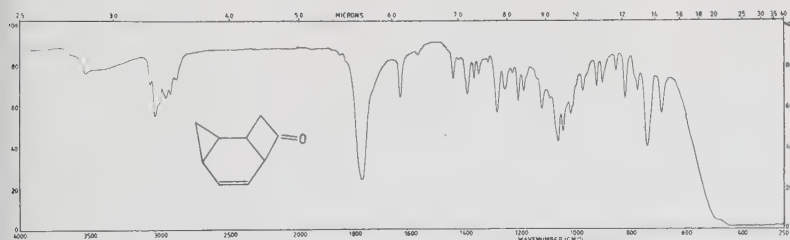


Abb. 110: IR-Spektrum von 26

Sensibilisierte Bestrahlung von 20

Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-8-on (1a, 2a, 4a, 5a, 6a, 7a) (85)

Eine Lösung von 1.0g (7.5mmol) 20 in 400 ml frisch destilliertem Aceton wird in einer Fallfilmbestrahlungsapparatur nach Spülen mit 99.999proz. N_2 2 h lang belichtet (Pyrex-Filter, Hg-Hochdrucklampe, Hanau Q81). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Man gewinnt 70 mg 20 zurück und isoliert daneben 270 mg 85 ($R_f=0.3$) als farbloses Öl (27.0%). Zur weiteren Reinigung wird 85 bei 100°C und 20 Torr sublimiert. Das Öl ist in allen Daten identisch mit dem bei der direkten Belichtung von 20 anfallenden Nebenprodukt.

IR (CCl_4): 3075, 3040, 2970, 1720 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 134 (\text{M}^+, 10\%), 106 (24\%), 105 (24\%), 92 (56\%),$
 $91 (100\%), 79 (14\%), 78 (41\%), 77 (21\%)$

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 23, S. 50

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	(134.18)	Ber.	C	80,56	H	7.51
		Gef.	C	80.20	H	7.82

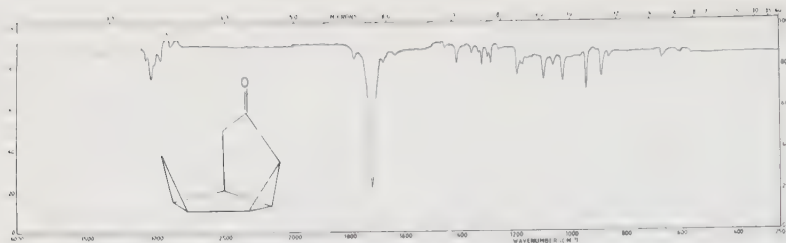


Abb. 111: IR-Spektrum von 85

8-Oxa-tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]dec-5-en-9-methyläther (1a, 2a, 4a, 7a, 9a) (92)

Eine Lösung von 500 mg (3.73 mmol) des Ketons 20 in 300 ml wasserfreiem Methanol wird in einer Fallfilmbestrahlungsapparatur 20 min lang mit hochgereinigtem Stickstoff gespült. Sodann setzt man sie für 7 h dem Licht aus (Pyrex, 150 W Hg-Hochdruckbrenner). Während dieser Zeit wird die Reaktion in Abständen von 30 min dünnschichtchromatographisch kontrolliert (SiO_2 , CH_2Cl_2). (Verwendet man Petroläther als Laufmittel, so erhält man erste Hinweise, daß kein Kohlenwasserstoff gebildet wird.) Dabei erkennt man die Bildung mindestens zweier neuer Produkte. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abdestilliert und der Rückstand an einer Säule chromatographiert (50 g Kieselgel, CH_2Cl_2).

Neben 350 mg (70%) 20 isoliert man 100 mg 92 (16.3%, $R_f=0.3$) und 30 mg (6.0%) eines nicht identifizierbaren Gemisches ($R_f=0.1$). 92 stellt ein farbloses, nicht kristallisierendes Öl dar.

IR (CCl_4): 3075, 3040, 3000, 2950, 2920, 2820, 1645, 1450, 1100, 1065, 1030 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 166$ (M^+ , 25%), 134 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 29%), 106 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO})$, 46%), 91 (C_7H_7^+ , 100%), 79 (50%), 78 (42%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 25, S. 54

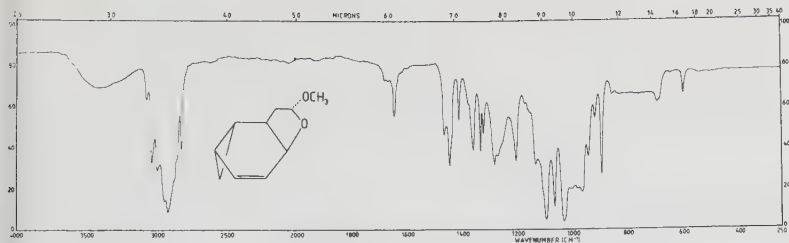


Abb. 112: IR-Spektrum von 92

Tricyclo[6.2.0.0^{2,5}]dec-6-en-4-on (1 α , 2 β , 5 β , 8 α) (24) und
Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en (1 α , 2 β , 4 β , 7 α) (94)

a. 3g (20.27 mmol) 18 werden in 400 ml frisch destilliertem Äther gelöst und in einer Fallfilmbestrahlungsapparatur bei 15°C belichtet (Quarzfilter, 150W Hg-Hochdrucklampe), nachdem zuvor mit 99.999proz. N₂ gespült wurde. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C, R_t(18)=6.5 min, R_t(24)=5.5 min) und bei einem Verhältnis von 18:24=1:1 abgebrochen. Nach destillativem Entfernen des Äthers gewinnt man aus dem Rückstand 1.1g (36.67%) 24 (R_f=0.75) und 1.20g (40.0%) 18 (R_f=0.6) durch dünnschichtchromatographische Trennung auf Kieselgel (CH₂Cl₂). Weitere Reinigung von 24 erfolgt gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C). 24 stellt ein ebenfalls zur Gelbfärbung neigendes Öl dar.

IR (Film): 3020, 2970, 2935, 2915, 2860, 1780, 1640, 1390, 1110, 735, 720 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 148 (M⁺, 1.6%), 106 (17%), 91 (13%), 78 (100%)

UV (Äther): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 317 nm (98)

¹H-NMR: s. Abb. 28, S. 56

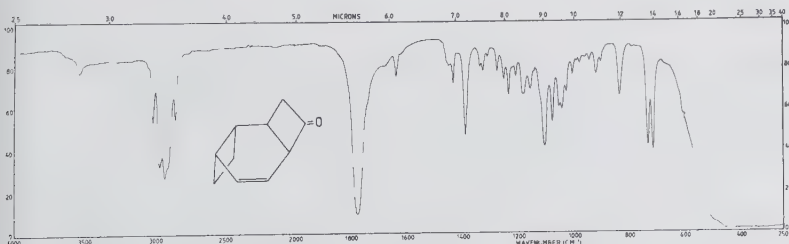


Abb. 113: IR-Spektrum von 24

b. Zur Darstellung von 94 werden 3g (20.27mmol) 18 in der unter a. beschriebenen Weise 18 h lang bestrahlt. Man verwendet jetzt jedoch Pyrex- anstelle von Quarzfilter. Der Äther wird vorsichtig abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 40°C/20 Torr gehen 500 mg einer farblosen Flüssigkeit über, die im wesentlichen aus 94 und Isomeren von Cyclooctatrien-1,3,5 93 besteht. Abb. 114 zeigt das Ionenstromchromatogramm des Destillates. Hieraus, wie auch aus dem Gaschromatogramm (SE 30, 1%, 1m, 60°C) und der ¹H-NMR-Analyse ergibt sich ein Verhältnis von 94:93=3:1, entsprechend einer photolytischen Ausbeute an 94 von ca. 17%.

Die Abtrennung von 94 aus dem Gemisch erfolgt gaschromatographisch (SE 30, 1%, 1m, 60°C, R_t (94)=3.0 min) unter Kühlung des Auffanggefäßes auf -15°C. Es können auf diese Weise 10 mg 94 als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

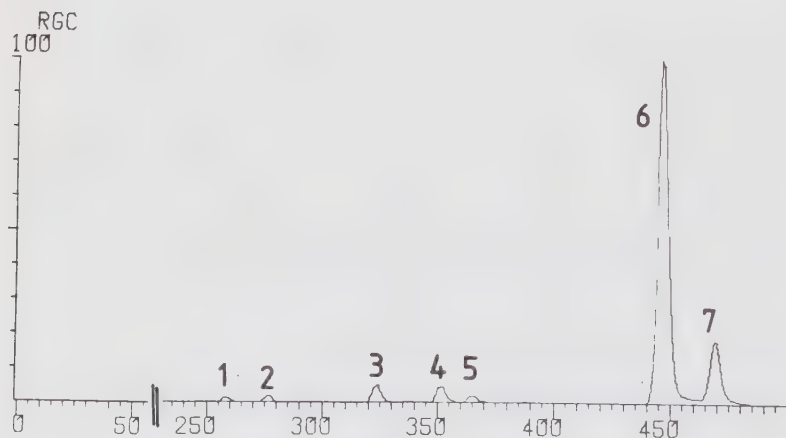


Abb. 114: Ionenstromchromatogramm des Destillates (GC-MS-Analyse)

1 = CH3COOCH3, 2 = Benzol, 3,4,5 = Isomere von 93,
6 = 94, 7 = 93

Aus dem Rückstand der Destillation lassen sich dünnschichtchromatographisch noch 300 mg (10.0%) 24 und 455 mg (15.2%) 18 isolieren. Der Rest besteht aus höhermolekularem Material.

94:

IR (CDCl₃): 3070, 3020, 2995, 2970, 2940, 2910, 2860, 1640, 1440,
1210, 1040, 1015 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 29, S. 57

MS (Abb.115): m/e = 120 (M⁺, 12%), 105 (13%), 92 (71%), 91 (100%),
79 (16%), 77 (13%)

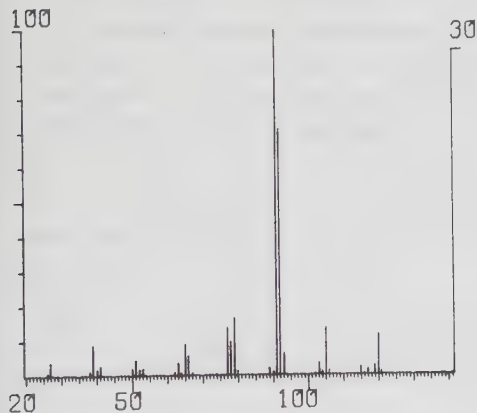


Abb. 115: Massenspektrum
von 94

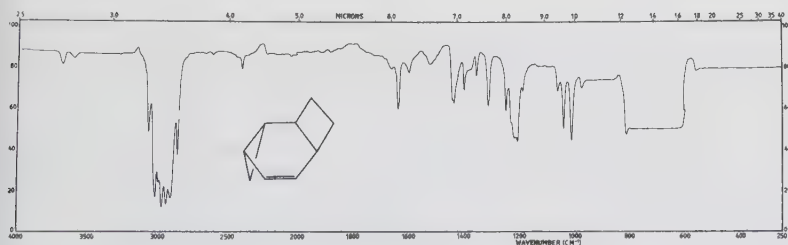


Abb. 116: IR-Spektrum von 94

Direkte Belichtung von 21; Tricyclo[6.2.0.0^{2,5}]dec-6-en-4-on
(1 α , 2 α , 5 α , 8 α) (27) und Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en (98)

a. Die Photolyse von 2.8g (18.9 mmol) 21 erfolgt analog zur Belichtung von 18 (s.s.231,Pkt. a). Gaschromatographische Reaktionskontrolle ist hier jedoch wegen der identischen Retentionszeiten von 21 und 27 nicht möglich. Man kontrolliert dünnschichtchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂) und unterbricht die Belichtung, wenn Edukt- und Produktfleck etwa gleiche Größe haben; R_F (27) = 0.65, R_F (21) = 0.55. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand plattenchromatographisch auf Kieselgel getrennt (CH₂Cl₂). Es können vier Fraktionen eluiert werden: Fraktion 1 (R_F = 0.9) enthält 20 mg 98; Fraktion 2 (R_F = 0.70) 1.0g (35.7%) 27, Fraktion 3 (R_F = 0.5) 0.9g (32%) 21 und Fraktion 4 (R_F = 0.2) 0.4g (14.3%) 96.

27 wird zur weiteren Reinigung einer nochmaligen Chromatographie unterworfen und dann bei 100°C, 20 Torr sublimiert. Es stellt ein farbloses Öl dar.

IR (CCl₄): 3025, 2975, 2945, 2860, 1780, 1640, 1395 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 148 (M⁺, 2%), 106 (20%), 91 (17%), 79 (14%)
 78 (100%)

¹H-NMR: s. Abb. 32, S. 62

UV (Äther): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 305 nm (40)

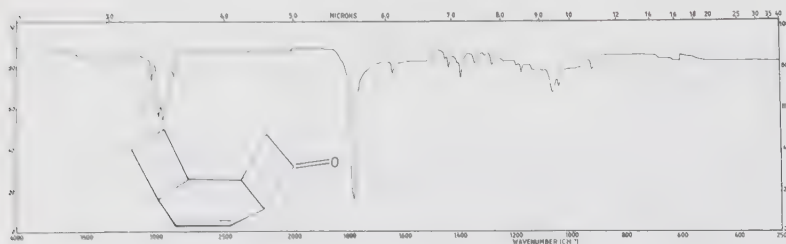


Abb. 117: IR-Spektrum von 27

b. Zur Darstellung von 98 werden 4.1 g (27.7 mmol) 21 in 400 ml Äther unter Verwendung von Pyrexfilter 20 h lang bestrahlt (150W,

Hg-Hochdrucklampe, N_2 -Durchfluß). Der Abbruch der Bestrahlung erfolgt, wenn die dünnschichtchromatographische Kontrolle (SiO_2 , CH_2Cl_2) einen deutlich großen Spot mit $R_f = 0.9$ zeigt. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei $40^\circ C/20$ Torr gehen 200 mg einer farblosen Flüssigkeit über, die sowohl ^1H -NMR-als auch GC-MS-analytisch untersucht wird: Das Verhältnis von Cyclooctatrienisomeren zu 98 beträgt ca. 0.54, entsprechend einer photolytischen Ausbeute an 98 von 3.9%. Die Reindarstellung von 98 erfolgt durch präparative Gaschromatographie (Apiezon, 2.5%, 2m, $95^\circ C$, $R_t = 42$ min) unter Kühlung des Auffanggefäßes auf $-10^\circ C$. Es werden 15 mg 98 als farblose Flüssigkeit erhalten. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich chromatographisch noch 640 mg (15.6%) 27, 400 mg (9.8%) 21 und 800 mg (19.5%) 96 isolieren.

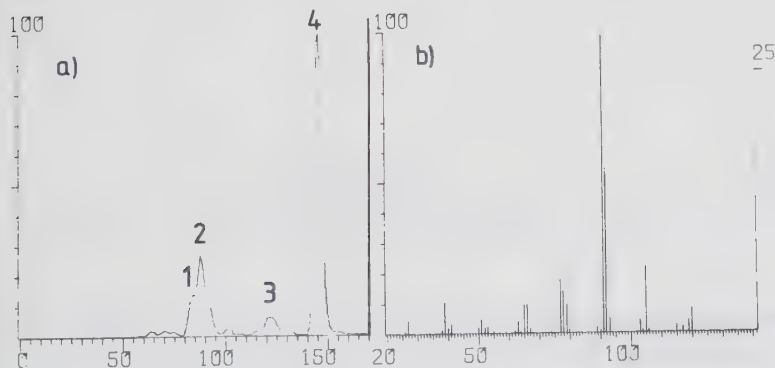


Abb. 118: a) Ionenstromchromatogramm des Destillates
 1,2,3 : $M^+ = 106$ (Isomere von Cyclooctatrien),
 4: $M^+ = 120$ (98)
 b) Massenspektrum von 98

IR (CCl_4): 3080, 3010, 3005, 2975, 2940, 2900, 2860, 1640 cm^{-1}

MS (Abb.118): $m/e = 120$ (M^+ , 8%), 105 (24%), 92 (55%), 91 (100%),
 79 (34%), 78 (15%), 77 (18%), 66 (11%), 65 (11%),
 39 (11%)

^1H -NMR (360 MHz): s. Abb. 33, S. 62

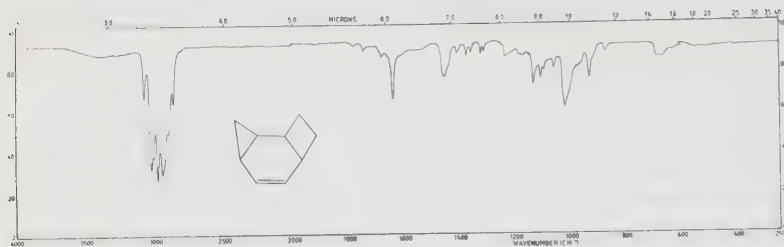


Abb. 119: IR-Spektrum von 98

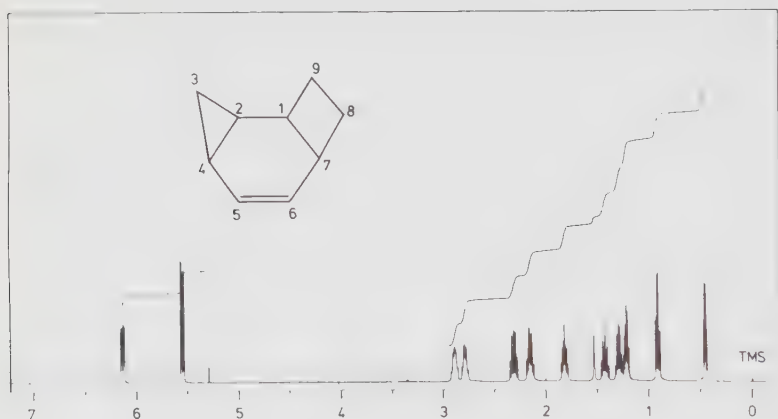


Abb. 119a: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von 98
Zuordnung siehe S. 62.

Sensibilisierte Bestrahlung von 21; Tetracyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{6,8}]decan-9-on (1a, 2a, 5a, 6a, 7a, 8a) (96)

1.8 g (12.16 mmol) 21 werden in 400 ml frisch destilliertem Aceton gelöst, und die Lösung wird mit 99.999proz. N_2 20 min lang gespült. Die anschließende Belichtung in einer Fallfilmbestrahlungsapparatur (Pyrex-Filter, Hg-Hochdrucklampe, 150W) verläuft unter ständiger gaschromatographischer Kontrolle (Carbowax 20M, 2,5%, 140°C). Außer

der Abnahme von 21 und dem Erscheinen von 96 ($R_t = 8.5$ min) können bis zum Ende der Bestrahlung (1.8 h) keine weiteren Beobachtungen gemacht werden. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand plattenchromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , CH_2Cl_2). Aus der ersten Fraktion ($R_f=0.5$) erhält man 90 mg (5%) 21, aus der zweiten ($R_f=0.2$) 740 mg (41.1%) 96. Letzteres wird einer Sublimation unterworfen (100°C , 20 Torr) und fällt als farbloses Öl an.

IR (CCl_4 , Küvette): 3045, 3025, 2980, 2955, 1725, 1190 cm^{-1}

MS (70 eV) $m/e = 148$ (M^+ , 10%), 106 (18%), 92 (16%), 91 (41%),
79 (36%), 78 (100%), 77 (12%), 67 (41%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 34, S. 63

$^{13}\text{C-NMR}$: s. S. 63

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.21)	Ber.	C	81.04	H	8.16
	Gef.	C	80.69	H	8.47

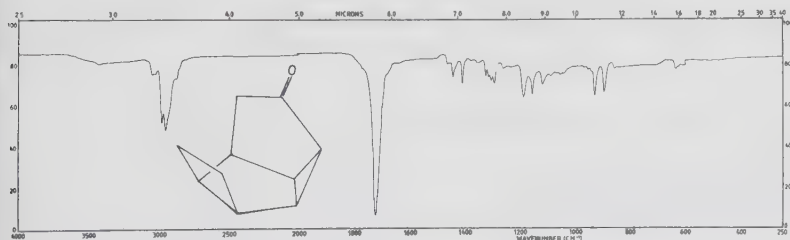


Abb. 120: IR-Spektrum von 96

Tricyclo[6.2.0.0^{2,5}]deca-6,9-dien-4-on (1 α , 2 β , 5 β , 8 α) (25) und
Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]nona-5,8-dien (1 α , 2 β , 4 β , 7 α) (95)

4.5 g (30.8 mmol) 19 in 400 ml frisch destilliertem Äther werden nach Spülen der Lösung mit 99.999proz. N_2 belichtet (Pyrex-Filter, 150W, Hg-Hochdruckbrenner). Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und bei annähernder Gleichheit von Produkt- und Eduktfleck abgebrochen (SiO_2 , CH_2Cl_2 , R_f (19) = 0.6, R_f (25) = 0.7). Nach Abziehen des Lösungsmittels unterwirft man den Rückstand einer Vakuumdestillation. Bei $40^\circ\text{C}/20$ Torr fängt man 350 mg einer gelben Flüssigkeit auf. Diese wird sowohl GC-MS- als auch $^1\text{H-NMR}$ -analytisch untersucht. Beide Analysen ergeben eine Zusammensetzung des Destillates von $\text{COT:95} = 2.2$, entsprechend einer photolytischen Ausbeute an 95 von 2.4%. Mittels präparativer Gaschromatographie (Apiezon,

2.5%, 2m, 80°C) lässt sich 95 ($R_t = 7.0$ min) von COT ($R_t = 4.3$ min) trennen, wobei man 95 als farbloses Öl auffängt.

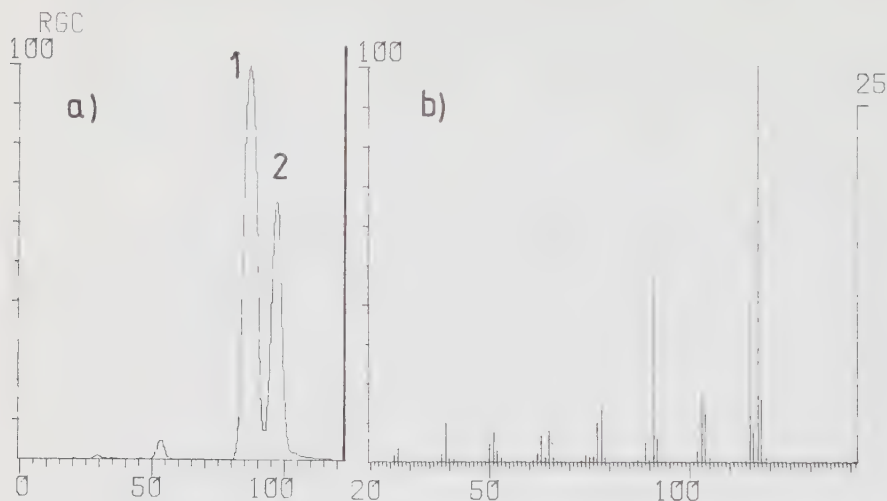


Abb. 121: a) Ionenstromchromatogramm des Destillates

1: COT, 2: 95

b) Massenspektrum von 95

95:

IR (CCl_4): 3075, 3040, 2970, 1640, 945 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 30, S. 39

MS (Abb. 121) $m/e = 118$ (M^+ , 17%), 117 (C_9H_9^+ , 100%), 115 (? , 41%)
104 (17%), 103 (18%), 91 (46%), 78 (15%), 77 (11%)

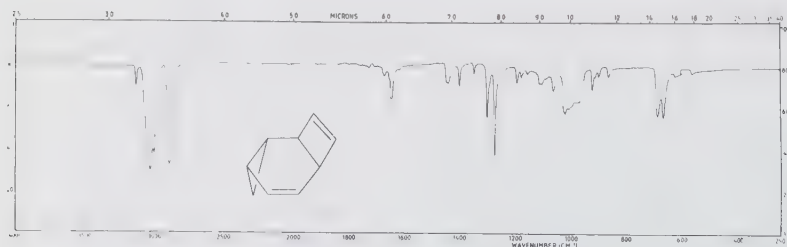


Abb. 122: IR-Spektrum von 95

Der Sumpf der Destillation wird dünnschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) aufgearbeitet. Aus der ersten Fraktion ($R_f = 0.7$) lassen sich 860 mg (19.1%) 25 eluieren. Die zweite Fraktion ($R_f = 0.6$) enthält 820 mg (18.2%) 19. 25 stellt nach Sublimation (100°C, 20 Torr) ein farbloses Öl dar.

IR (CCl_4): 3050, 3025, 2980, 2920, 1782, 1395 cm^{-1}

MS (70 eV) m/e = 146 (M^+ , 1%), 104 (100%), 103 (33%), 78 (65%), 51 (15%), 39 (25%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 31, S. 60

UV (Äther): λ_{max} (ϵ) = 305 nm (204)

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	(146.19)	Ber.	C	82.16	H	6.90
		Gef.	C	82.49	H	7.25

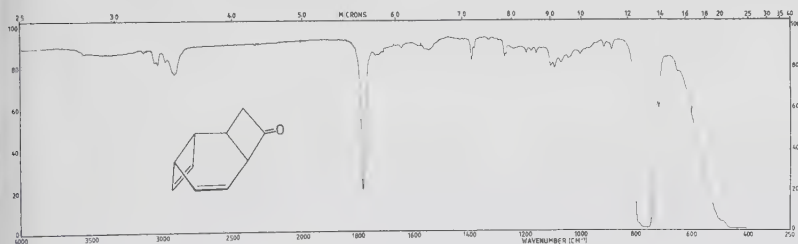


Abb. 123: IR-Spektrum von 25

Externe Bestrahlung der Ketone

Jeweils 40 mg Keton (17, 23, 20, 26, 18, 24) werden in 10 ml wasserfreiem Äther gelöst (= 0.03 mol/l) und in ein dickwandiges Reagenzglas aus Pyrexglas (Durchmesser: 12 mm, Länge 200 mm) überführt. Nach gründlichem Spülen der Lösung mit N_2 (99.999%) wird das Reagenzglas mit einem Schliffstopfen verschlossen und direkt am Bestrahlungsstutzen angebracht. Bestrahlungsquelle ist eine Hg-Hochdrucklampe (81 und 150W). In beliebigen Zeitabständen (1-3h) werden jeweils 2 μl Lösung entnommen und gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C) auf Produkt-Edukt-Verhältnisse hin untersucht.

Belichtung von 60

520 mg (1.98 mmol) 60, gelöst in 400 ml frisch destilliertem Äther, werden unter ständigem Durchspülen der Lösung mit 99.999proz. N_2 belichtet (Pyrex-Filter, 150W, Hg-Hochdrucklampe). Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (SiO_2 , Benzol/Essigester 9:1) verfolgt. Da nach 30min kein weiterer Spot als der des Eduktes sichtbar ist, arbeitet man den Ansatz auf. Nach Entfernen des Äthers wird der Rückstand chromatographisch von polymerem Material befreit. Es werden 475 mg 60 zurückgewonnen. Dieses Material wird noch einmal der Belichtung unterworfen. Nach 1.5 h ist unter vorstehenden Bedingungen dünnschichtanalytisch neben dem Edukt ($R_f=0.4$) ein weiteres Produkt ($R_f=0.55$) sichtbar (gelber Fleck). Fortgesetzte Belichtung führt nicht zur Verstärkung des Fleckes. Nach 2.25 h wird die Belichtung abgebrochen und der Ansatz mittels präparativer Dünnschichtchromatographie aufgearbeitet. Es ist keinerlei Produkt isolierbar, lediglich 110 mg 60 lassen sich zurückisolieren.

Belichtung von 62a

a) Tetracyclo[6.3.0.0^{2,6}.0^{5,7}]undec-10-en-4-on-9,11-dicarbonsäure-
dimethylester (1a, 2a, 6a, 7a, 8a, 9 a) (111)

In einem 100ml-Bestrahlungsgefäß wird eine Lösung von 150 mg (0.5 mmol) 62a in 100ml Acetonitril unter ständigem Durchleiten von 99.999proz. N_2 dem Licht ausgesetzt. (Pyrex-Filter, 150W, Hg-Hochdrucklampe). Nach 60min destilliert man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Äther 15:1. Neben 62a ($R_f = 0.4$, 32 mg) gewinnt man aus der Fraktion mit $R_f = 0.1$ 8 mg eines farblosen Öles. Dieses kristallisiert als 111 aus Äther nach längerem Stehen bei $-20^\circ C$ in Form farbloser Würfel.

Schmp.: $92^\circ C$

IR ($CDCl_3$): 2955, 1720, 1635, 1155, 1435, 1325, 1255 cm^{-1}

^1H -NMR: s. Abb. 36, S. 75

MS (70 eV) m/e = 276 (M^+ , 21%), 245 (21%), 217 (18%), 202 (100%),
182 ($M^+ - C_6H_5OH$, 88%)

$C_{15}H_{16}O_5$	(276.29)	Ber.	C	65.21	H	5.84
		Gef.	C	65.02	H	5.93

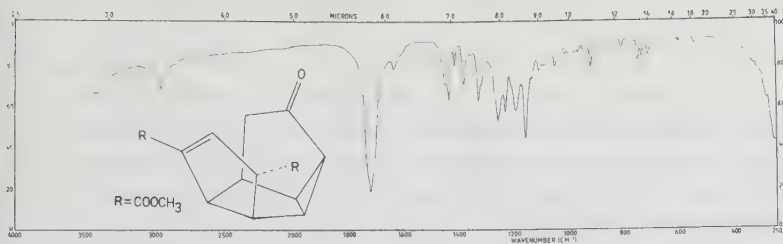


Abb. 124: IR-Spektrum von 111

b) Darstellung von Tetracyclo[5.2.2.0^{2,6}.0^{3,5}]undec-10-en-8-on-3,5-dicarbonsäuredimethylester (1a, 2a, 3b, 5b, 6a, 7a) (63)

300 mg (0.99 mmol) 62a, gelöst in 300 ml Acetonitril, belichtet man auf die unter a) beschriebene Weise. Die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle (SiO₂, CH₂Cl₂) gibt nach 30 min keine eindeutige Auskunft über die Zahl der entstandenen Produkte. Hieraus jedoch, wie auch aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohphotolysates erkennt man, daß ein Hauptprodukt (63) entstanden sein muß. Dieses läßt sich chromatographisch anreichern (PSC, CH₂Cl₂/Äther 15:1, SiO₂) und durch Sublimation weiter reinigen (80°C, 0.1 Torr), aber nicht völlig frei von Nebenprodukten erhalten. 63 wird dabei als farbloses, nicht kristallisierendes Öl in ca. 90proz. Reinheit gewonnen (25mg, 9.1%). Zudem lassen sich 153 mg (51%) 62a durch die Chromatographie zurückgewinnen.

IR (CCl₄): 1730, 1440, 1325, 1155 cm⁻¹

MS (70 eV) m/e = 276 (M⁺, 16%), 245 (19%), 217 (25%), 202 (86%), 182 (100%), 151 (21%)

¹H-NMR: s. Abb. 35, S. 75

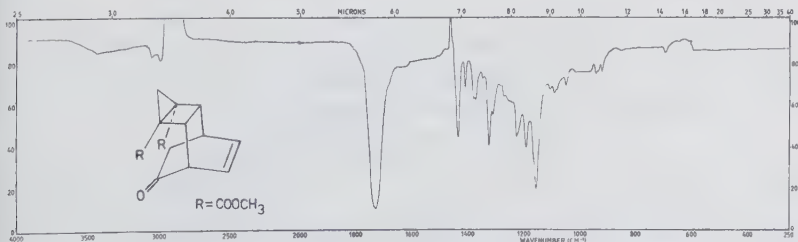


Abb. 125: IR-Spektrum von 63

Tricyclo[5.2.0.O^{2,4}]non-5-en-8-ol (1 α , 2 β , 4 β , 7 α , 8 β) (112)

800 mg (5.97 mmol) 23 und 150 mg (3.9 mmol) NaBH₄ werden zusammen in 3ml wasserfreiem Äthanol bei 0°C 5 h lang gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 10 ml 2n HCl aufgenommen und dreimal mit 30 ml Äther extrahiert. Die ätherische Phase wäscht man noch zweimal mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt den Äther am Rotationsverdampfer. Zurück bleiben 800 mg (98.5%) 112 als farbloses Öl. Die Reinigung des nicht-kristallisierenden Öles erfolgt dünnschichtchromatographisch (CH₂Cl₂/Äther 15:1, R_f=0.45).

IR (Film): 3500-3100, 3060, 3020, 2990, 2960, 2925, 2900, 1640, 1220, 1110, 850, 810, 735, 710 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 136 (M⁺, 1%), 118 (1%), 92 (100%), 91 (82%)

¹H-NMR: s. Abb. 37, S. 79

C₉H₁₂O (136.29)

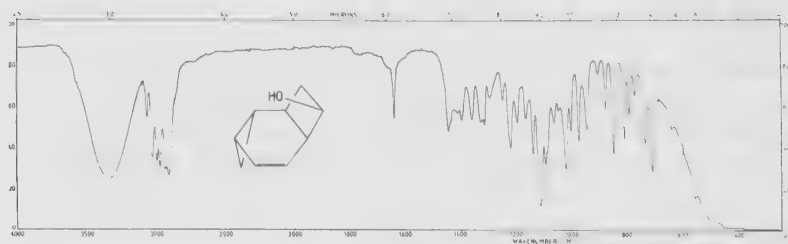


Abb. 126: IR-Spektrum von 112

Tricyclo[6.2.0.O^{2,5}]dec-6-en-4-ol (1 α , 2 β , 4 α , 5 β , 8 α) (113)

Die Reduktion des Ketons 24 folgt der Vorschrift zur Darstellung von 112 (s. oben). Aus 500mg (3.38 mmol) 24 gewinnt man so 480 mg (94.7%) 113 als farbloses, nicht kristallisierendes Öl.

IR (Film): 3600-3100, 3005, 2960, 2920, 2900, 2850, 1640, 1100, 910, 840 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 150 (M⁺, 1%), 106 (14%), 91 (13%), 79 (12%), 78 (100%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 31, S. 79

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22)

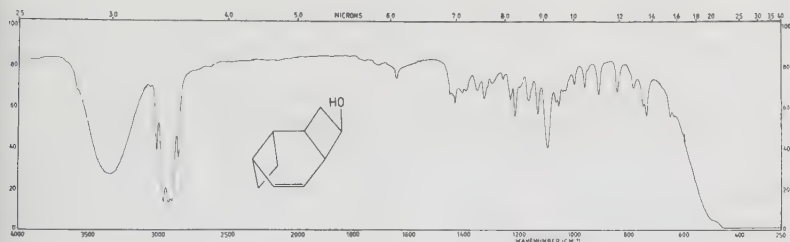


Abb. 127: IR-Spektrum von 113

Darstellung von Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en-8-ol (1d, 2a, 4a, 7a, 8a) (114) und Tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en-8-ol (1a, 2a, 4a, 7a, 8a) (115)

Die Reduktion von 1.0 g (7.5 mmol) 26 erfolgt gemäß der Darstellung von 112 (s.S. 242). Das Rohprodukt wird dünnschichtchromatographisch getrennt (CH_2Cl_2 -Äther=15:1, SiO_2). Aus der ersten Fraktion ($R_f=0.26$) eluiert man mit Äther 835 mg (74.60%) 114. Die zweite Fraktion ($R_f=0.18$) enthält 140 mg (12.5%) 115. Das Produktverhältnis 114:115 ist abhängig von der Arbeitstemperatur. NMR-spektroskopisch läßt sich ein Verhältnis von 114:115 = 10:1 feststellen, wenn man statt bei 0°C bei -40°C reduziert.

Während 114 durch nochmaliges Chromatographieren als farbloses Öl rein erhalten werden kann, läßt sich 115 auch durch mehrmaliges Chromatographieren nicht isomerenfrei darstellen.

114:

IR (CCl_4): 3620, 3600, 3070, 3020, 3000, 2970, 2930, 2900, 1640, 1395, 1160, 1120, 1105, 1065 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 136 (M^+ , 1%), 118 (1%), 92 (100%), 91 (83%), 79 (9%), 77 (10%), 65 (11%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 39, S. 80

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19)

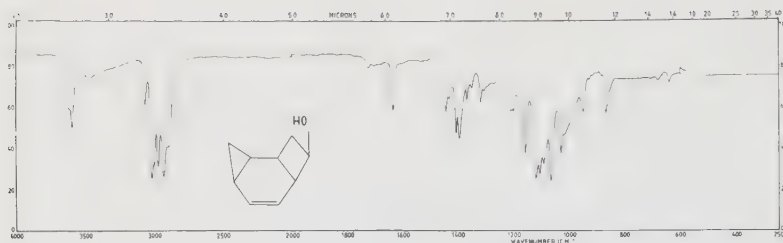


Abb. 128: IR-Spektrum von 114

115:

IR (CCl₄): 3620, 3070, 3020, 3000, 2970, 2930, 2860, 1640, 1120, 1090 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 136 (M⁺, 2%), 118 (2%), 117 (2%), 107 (3%), 92 (100%), 91 (82%), 79 (8%), 77 (9%), 65 (11%)

¹H-NMR: s. Abb. 40, S. 81

C₉H₁₂O (136.19)

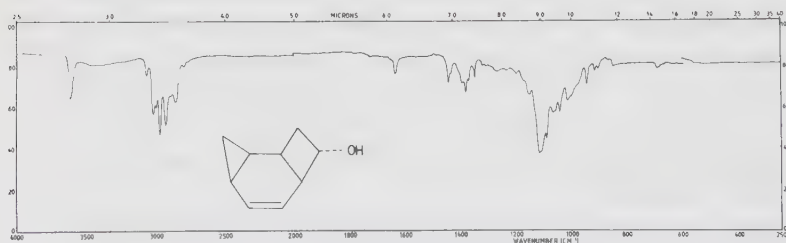


Abb. 129: IR-Spektrum von 115

Tricyclo[6.2.0.0^{2,5}]dec-6-en-4-ol (1 α , 2 α , 5 α , 8 α , 9 β) (116) und
Tricyclo[6.2.2.0.0^{2,5}]dec-6-en-4-ol (1 α , 2 α , 5 α , 8 α , 9 α) (117)

Die Reduktion von 1.0 g (6.8 mmol) 27 erfolgt gemäß der Darstellung von 112 (s. S. 242). Das Rohprodukt wird dünnschichtchromatographisch getrennt (CH₂Cl₂-Äther=15:1, SiO₂). Die erste Fraktion (R_f=0.4) enthält 840 mg (82.4%) 116. Aus der zweiten Fraktion eluiert man

110 mg (10.8%) 117. Sowohl 116 als auch 117 fallen nach Sublimation (100°C/3 Torr) als farblose Öle an.

116:

IR (CCl₄): 3600 (sh 3620), 3015, 2975, 2940, 1640, 1408, 1110, 1075, 1065 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 150 (M⁺, 1%), 106 (12%), 91 (12%), 79 (13%), 78 (100%)

¹H-NMR: s. Abb. 41, S. 81

C₁₀H₁₄O (150.22)

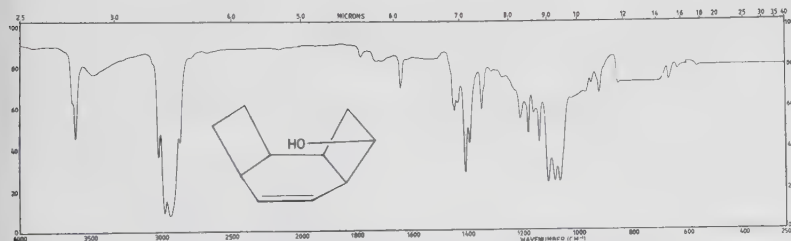


Abb. 130: IR-Spektrum von 116

117:

IR (CCl₄): 3600 (sh 3620), 3015, 2970, 2940, 1640, 1110, 1085, 1065 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 150 (M⁺, 1%), 106 (14%), 91 (10%), 79 (13%), 78 (100%)

¹H-NMR: s. Abb. 42, S. 82

C₁₀H₁₄O (150.22)

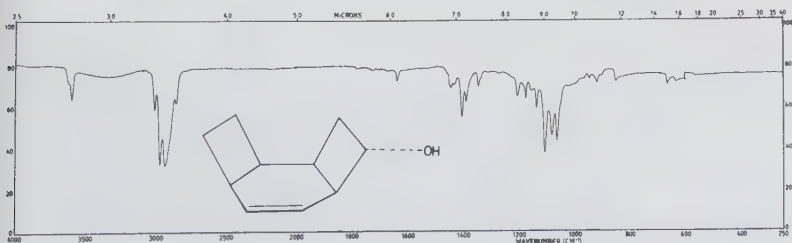


Abb. 131: IR-Spektrum von 117

Darstellung von 8-p-Toluolsulfonyl[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en (1a, 2b, 4b, 7a, 8b) (120)

Die Lösung von 360 mg (2.65 mmol) Alkohol 112 in 5 ml frisch destilliertem, wasserfreiem Pyridin wird unter Eiskühlung mit 520 mg (2.73 mmol) Tosylchlorid versetzt. Nach 24 h Stehen bei 20°C gießt man die Lösung auf 10 ml vorgekühlte, verd. H₂SO₄ und extrahiert mit 50 ml Chloroform. Nach Trocknen über MgSO₄ zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und kristallisiert den öligen Rückstand bei -20°C aus Äther (450 mg, 58.6%, farblose Kristalle).

Schmp.: 66°C

IR (KBr): 3030, 2995, 2915, 1635, 1600, 1490, 1445, 1400, 1360, 1190, 1170, 930, 910, 885, 865, 845, 810, 760, 710 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 44, S. 84

C ₁₆ H ₁₈ O ₃ S (290.38)	Ber.	C 66.18	H 6.25
	Gef.	C 65.94	H 6.04

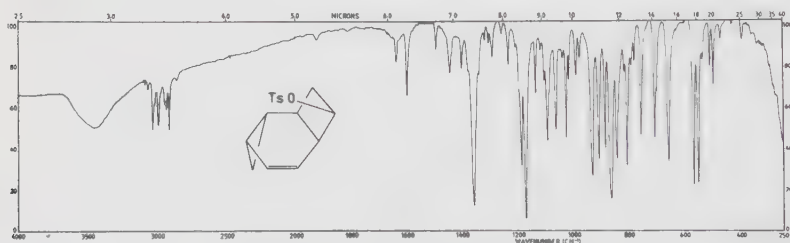


Abb. 132: IR-Spektrum von 120

Darstellung des Tosylhydrazons von 23 (118)

500 mg (3.73 mmol) 23 werden zusammen mit 760 mg (4.09 mmol) Tosylhydrazin in 10ml Äthanol gelöst und 4 h lang unter Rückfluß gesiedet. Die Lösung wird tiefbraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nimmt man den öligen Rückstand mit wenig kaltem Äthanol auf. Zusatz von einigen Tropfen Wasser und Stehenlassen bei 5°C führt zum Auskristallisieren von 118 (736 mg, 65.33%; farblose Kristalle).

Schmp. (Eutektikum): 162°C

IR (KBr): 3230, 3035, 3000, 2920, 1640, 1600, 1410, 1400, 1335, 1170, 665 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 45, S. 86

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_2$ (302.40)	Ber.	C	63.55	H	6.00	N	9.26
	Gef.	C	63.64	H	6.28	N	9.05

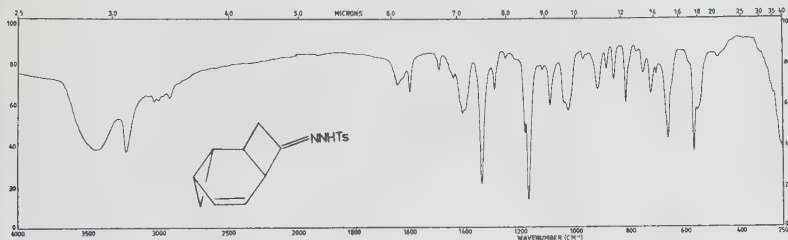


Abb. 133: IR-Spektrum von 118

Versuch zur Darstellung von 95 aus 118

8-Methyl-tricyclo[5.2.0.0^{2,4}]non-5-en (1d, 2 β , 4 β , 7d, 8d) (119)

400 mg (1.32 mmol) des Tosylhydrazons 118 werden unter Stickstoff in 15 ml wasserfreiem Äther suspendiert. Sodann fügt man 3 ml einer 1.7 molaren ätherischen Methyllithiumlösung tropfenweise in die gerührte Suspension. Man beobachtet eine intensive Gasentwicklung und Rotfärbung des Ansatzes. Nach Beendigung der Gasentwicklung erwärmt man mittels eines Wasserbades bis zum Siedes des Äthers. Dabei wird nochmals eine Gasentwicklung festgestellt. Nachdem die Lösung weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, versetzt man sie vorsichtig mit 20 ml Wasser. Die ätherische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration destilliert man den Äther vorsichtig ab und erhält 50 mg eines öligen, braunen Rückstandes der sich dünnschichtchromatographisch nicht in die Produkte trennen läßt. Gaschromatographisch (SE 30, 2.5%, 100° , 2m) lassen sich zwei Produkte im Verhältnis 5:4 ausmachen ($R_t = 22.8\text{ min}$ und $R_t = 27\text{ min}$). Lediglich vom zweiten Produkt konnten 2 mg aufgefangen werden. Laut $^1\text{H-NMR}$ handelt es sich um 119. Wegen dessen hoher Flüchtigkeit konnten weitere spektroskopische Daten nicht gesammelt

werden.

¹H-NMR: s. Abb. 43, S. 84

Versuch zur Darstellung von 94 aus 120

300 mg (1.03 mmol) des Tosylates 120 werden in 5 ml wasserfreiem HMPT gelöst. Unter Rühren werden 75 mg (1.17 mmol) NaCNBH₃ in die Lösung gegeben. Im Anschluß daran läßt man für weitere 3 h bei 70°C rühren. Nach Abkühlen wird der gesamte Ansatz mit 30 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Pentans bleibt kein wägbarer Rückstand. Erst die Extraktion mit Chloroform liefert nach Trocknen und Einengen einen Rückstand von 300 mg, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem des Ausgangsmaterials identisch ist.

Versuch zur Darstellung von 95 aus 120

Die Lösung von 200 mg (0.69 mmol) des Tosylates 120 in 3 ml wasserfreiem THF wird mit 200 mg (1.6 mmol) DBN versetzt und 1 d bei 20°C stehen gelassen. Dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktion (SiO₂, Pentan) gibt keinen Hinweis auf einen olefinischen Kohlenwasserstoff.

Sodann beläßt man die Lösung 1 d lang unter Rühren bei 60°C. Die dünnschichtchromatographische Kontrolle wird wie vorstehend ausgeführt und ist erneut negativ in bezug auf Kohlenwasserstoffe. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rest dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (SiO₂, CH₂Cl₂). Man gewinnt das Tosylat (R_f ~ 0.6) nahezu quantitativ zurück (170 mg).

Versuch zur Darstellung von 95 aus 112

Eine Lösung von 450 mg (3.31 mmol) 112 und 3.5 g (7.74 mmol) Methyltriphenoxyphosphoniumjodid in 10 ml HMPT wurde 1.5 h lang bei 120°C gerührt und danach auf 100 ml wäßrige KOH gegeben. Nach dreimaligem Extrahieren mit jeweils 30 ml Pentan, Trocknen des Pentans über Na₂SO₄, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels blieben 310 mg eines öligen Rückstandes, der sich nach 10tägigem Lagern bei 5°C als nicht stabil gegen Polymerisation erwies. Sein ¹H-NMR-Spektrum

zeigt Abb.133a, es weist auf Umlagerungs-(öffnungs-)-Produkte hin, jedoch nicht auf 95. Erste Versuche zur Trennung der Komponenten (DC,GC) blieben erfolglos.

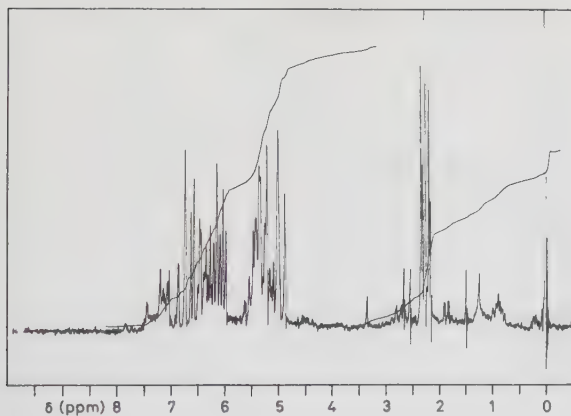


Abb. 133a

Cyclonona-2,4,7-trienon (143)

In einem Bombenrohr (20 ml) werden 150 mg (1.12 mmol) 26, gelöst in 3 ml CCl_4 , nach Spülen der Lösung mit N_2 1 h lang bei 150°C gehalten. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braungefärbte Rückstand über eine kurze Kieselsäule filtriert. Nach Abziehen des Elutionsmittels (CH_2Cl_2) verbleibt ein nahezu farbloser Rückstand. Nach dessen Sublimation (100°C , 20 Torr) gewinnt man 143 als farbloses Öl (135 mg, 90.0%), welches allerdings auch bei -20°C und unter N_2 zur Gelbfärbung neigt.

IR (Film): 3030, 3015, 2920, 2855, 1665, 1635, 1625, 1600, 1300, 1130, 800, 730, 655 cm^{-1}

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 340 nm (270), 273 nm (5900)

MS (70 eV) m/e = 134 (M^+ , 2%), 133 (12%), 106 (83%), 92 (28%), 91 (100%), 79 (50%), 78 (72%), 77 (42%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 47, S. 93

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.18)	Ber.	C	80.56	H	7.51
	Gef.	C	80.25	H	7.78

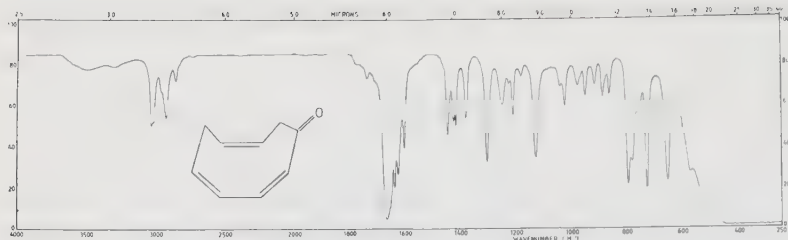


Abb. 134: IR-Spektrum von 143

Kinetik der Thermolyse von 26

NMR-Kinetik in C_2Cl_4 -Lösung (90 MHz)

T (°C)	k (sec ⁻¹)	t _{1/2} (min)
118.0	1.214 · 10 ⁻⁴	95.2
123.0	1.937 · 10 ⁻⁴	59.6
130.0	3.720 · 10 ⁻⁴	31.1
140.0	8.110 · 10 ⁻⁴	14.2
150.0	1.881 · 10 ⁻³	6.1

$$E_a = 27.82 \pm 0.35 \text{ kcal/mol}$$

$$\lg A = 11.71 \pm 0.19$$

$$\Delta H^\ddagger = 27.14 \pm 0.36 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -7.53 \pm 0.89 \text{ e.u.}$$

Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien-8-on 145

20 mg (0.15 mmol) 26 werden in CCl_4 gelöst und in ein NMR-Rohr überführt. Nach Spülen der Lösung mit He und Abschmelzen des Rohres beläßt man dieses in einem temperaturkonstanten Bad bei 200°C. Die Abnahme an 26 wird halbstündlich durch NMR-Kontrolle verfolgt. Nach 2 h ist es nicht mehr nachweisbar. Dann wird die braun-schwarze Lösung über eine kurze Kieselgelsäule unter N_2 -Atmosphäre filtriert, wobei mit CH_2Cl_2 eluiert wird. Das Lösungsmittel wird - ebenfalls unter N_2 -Atmosphäre - am Rotationsverdampfer abgezogen und der leicht gelb gefärbte Rückstand für spektroskopische Untersuchungen verwendet. Dazu sollte man ihn wegen seiner Polymerisationsempfindlichkeit so schnell wie möglich in $CDCl_3$ aufnehmen.

Da 145 nicht rein erhalten werden konnte - Reinigungsversuche waren durch Polymerisation behindert - ist seine Charakterisierung nur ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch möglich.

Das IR-Spektrum weist zwar im Ketonbereich mehrere Banden auf, die Hauptabsorption liegt jedoch bei $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$; sie entspricht einem Fünfringketon.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 48, S. 94

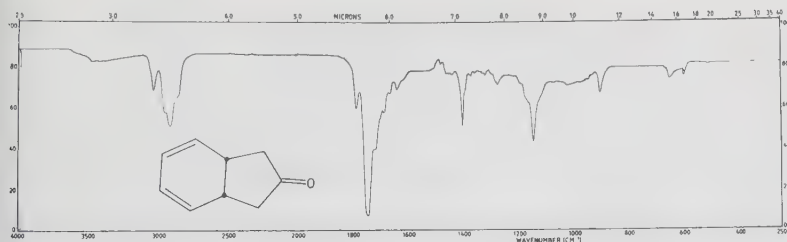


Abb. 135: IR-Spektrum von 145 (Verunreinigungen)

Darstellung von Tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]dec-5-en-9-on (1 α ,2 β ,4 β ,7 α) (179)

350 mg (2.61 mmol) 23 werden mit 40 ml einer ätherischen Diazomethanlösung (10 ml = 8 mmol CH_2N_2) versetzt und bei 5°C 6 h lang stehen gelassen. Sowohl dünnsschicht- als auch gaschromatographische Kontrolle erweisen den völligen Umsatz von 23. Überschüssiges Diazomethan wird nun im N_2 -Strom entfernt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 10°C abgezogen. Man erhält 380 mg eines öligen Rückstandes, aus dem 179 dünnsschichtchromatographisch isoliert wird (CH_2Cl_2 , SiO_2 , $R_f = 0.5$; 230 mg (59.5%), wachsartiger Feststoff). Zudem gewinnt man aus der Fraktion mit $R_f = 0.6$ 150 mg eines nicht weiter trennbaren Gemisches, welches laut GC-MS-Analyse aus vier Isomeren von 179 besteht. Eine Komponente läßt sich NMR-spektroskopisch (250 MHz) als 181 identifizieren. Gaschromatographische Kontrolle: Carbowax 20M, 140°C , R_t (179) = 7.7 min, R_t (181) = 5.6 min.

Schmp.: $58-60^\circ\text{C}$

IR (Film): 3070, 3040, 3020, 3000, 2950, 2900, 1740, 1630, 1400, 1150 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+ , 46%), 130 (14%), 106 (91%), 105 (43%), 92 (23%), 91 (100%), 79 (42%), 78 (59%), 77 (24%), 66 (28%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 53, S. 116

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.21)	Ber.	C	81.04	H	8.16
	Gef.	C	80.89	H	8.19

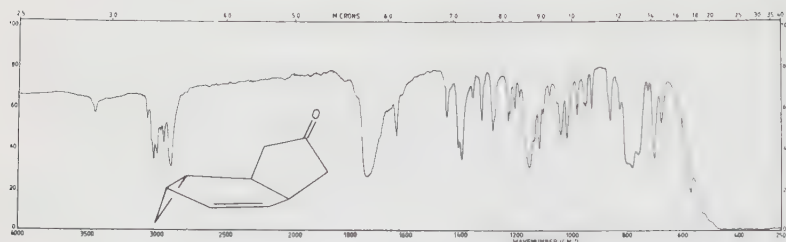


Abb. 136: IR-Spektrum von 179

Darstellung von Tricyclo[5.3.0.0^{2,4}]cyclodec-5-en-9-on (1a, 2a, 4a, 7a) (180)

500 mg (3.73 mmol) 26 werden mit 60 ml einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt (48 mmol CH_2N_2). Nach 6 d Stehen bei 5°C läßt sich gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C) ein Verhältnis 26:180=2:3 feststellen. Überschüssiges Diazomethan entfernt man im Stickstoffstrom, der durch die Lösung geleitet wird, und das Lösungsmittel zieht man bei 10°C am Rotationsverdampfer ab. Der ölige Rückstand wird dünnschichtchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2) aufgearbeitet. Aus der ersten Fraktion ($R_F=0.75$) gewinnt man 188 mg (37.6%) 26 zurück, die zweite Fraktion ($R_F=0.5$) enthält 320 mg (57.97%) 180, welches durch Sublimation (100°C/20 Torr) gereinigt wird und ein farbloses Öl darstellt.

IR (CCl_4 , Kuvette): 3080, 3030, 3010, 2960, 2890, 1740, 1640, 1400, 1155 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+ , 39%), 106 (76%), 91 (100%), 92 (24%), 79 (55%), 78 (55%), 77 (27%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 54, S. 117

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.21)	Ber.	C	81.04	H	8.16
	Gef.	C	80.69	H	8.35

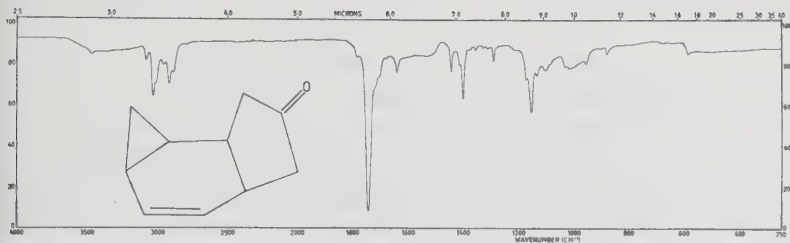


Abb. 137: IR-Spektrum von 180

Versuch zur Cyclopropanierung von 23 mit $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuCl}$

Tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-9-on (1 α , 2 β , 4 β , 5 β , 7 β , 8 α) (192)

a) 420 mg (3.13 mmol) 23 wurden in 1 ml Äther gelöst. Zur Lösung wurden 30 mg Cu_2Cl_2 gegeben und unter heftigem Rühren eine ätherische Diazomethanlösung (1 ml = 0.8 mmol CH_2N_2) langsam zugetropft. Nach Zugabe von 200 ml dieser Lösung wurde der gesamte Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und danach das Lösungsmittel abdestilliert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) des Rückstandes (250 mg) wies neben 80% 23 auch 191 und 192 zu je ca. 10% aus. Dünnschichtchromatographische Trennung der Komponenten gelang nicht. Für eine gaschromatographische Isolierung von 191 oder 192 war der Anteil an 23 zu hoch.

b) 200 mg (1.49 mmol) 23 und 30 mg Cu_2Cl_2 wurden zusammen in 1 ml CCl_4 heftig gerührt. In diese gerührte Lösung wurde gasförmiges Diazomethan (hergestellt nach der Methode von GASPAR und ROTH) in konstantem Strom eingeleitet. Nachdem 10 g (97 mmol) Nitrosomethylharnstoff zersetzt waren, wurde der gesamte Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Um die Produkte weitgehend von Methylenoligomeren zu befreien, wurde das Rohprodukt auf einer Dünnschichtplatte zunächst mit Pentan, sodann mit CH_2Cl_2 /Äther (15:1) chromatographiert. Aus der Zone mit $R_f = 0.6 - 0.8$ ließen sich 60 mg eines Gemisches aus 23, 191 und 192 (ca. 1:1:1) gewinnen, welches immer noch von Oligomeren begleitet war.

Dieses Gemisch wurde gaschromatographisch zu trennen versucht (Carbowax 2.5%, 140°C, Säule A).

Fraktion 1 $R_f = 5.8 \text{ min} = \underline{23}$

Fraktion 2 $R_f = 7.9 \text{ min} = \underline{23} + \underline{191}$ (1 mg)

Fraktion 3 $R_f = 10 \text{ min} = \underline{192}$ (< 1 mg)

Es konnten lediglich Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren angefertigt werden.

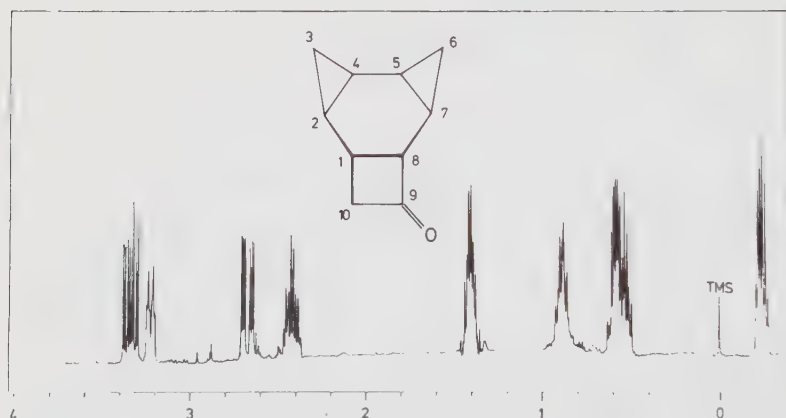


Abb. 138: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 192

$\delta = 3.34$	ddd	$10x\text{-H}$	$J_{10n,10x} = 18; J_{1,8} \sim 10;$
3.23	dt	8-H	$J_{1,10x} = J_{2,3x} = J_{2,4} = J_{3x,4} =$
2.67	ddd	$10n\text{-H}$	$J_{5,7} \sim 9; J_{6n,7} \sim J_{3n,3x} \sim J_{3n,4}$
2.43	m	1-H	$\sim J_{1,10n} \sim 5; J_{1,2} < 1; J_{7,8} < 1;$
1.42	m	2-,4-H	$J_{8,10x} = 3 \text{ Hz}$
0.90	m	3x-H	
0.59	m	5-,6x-H	
0.54	m	7-H	
-0.22	m	3n-,6n-H	

Tetracyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-9-ol (1 α , 2 β , 4 β , 5 α , 7 α , 8 α , 9 α) (193)

a) Aktivierung des Zinks

In einem 50 ml Zweihalskolben werden 3 mg Silberacetat in 3 ml Eisessig gelöst, und die Lösung wird unter Rühren auf 100°C erwärmt. Sodann fügt man 2 Zn-Granalien in die heftig gerührte Lösung. Nach 30 sec dekantiert man den Eisessig und wäscht die Zn-Granalien fünfmal mit je 30 ml Äther. Zu den Granalien wird zwecks Stabilisierung ein Stück Silberwolle gegeben; sie sind jetzt einsatzbereit für die Cyclopropanierung.

b) Durchführung

Die Lösung von 500 mg (3.68 mmol) des Alkoholes 112 in 2.0 g (7,47mmol) Methylenjodid und 3 ml Äther gibt man zu den unter a) aktivierten Zn-Granalien. Sodann wird das gerührte Gemisch bei einer Badtemperatur von 60°C 3 h lang unter Rückfluß gehalten. Hat sich die Lösung während dieser Zeit nicht dunkelgrün bis braun verfärbt, läßt man den Äther weitgehend abdampfen und wartet bis sich der Rest dunkelbraun gefärbt hat, läßt abkühlen, versetzt mit 40 ml Äther und fügt dann tropfenweise ca. 2 ml Pyridin hinzu. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gut gewaschen. Nach Waschen des Äthers mit 2n HCl (3x, je 20ml) und Wasser (1x, 20ml), Trocknen über Na₂SO₄, Filtrieren und Entfernen des Äthers, erhält man einen Rückstand, der sich aus dem Produktgemisch, Methylenjodid und Poly-, bzw. Oligomeren zusammensetzt. Das Methylenjodid wird auf einer kurzen Kieselgelsäule durch Chromatographie mit Pentan entfernt, die Oligomeren und das Produktgemisch werden mit Äther von der Säule eluiert. Das Rohprodukt setzt sich in relativen Anteilen laut gaschromatographischer Kontrolle folgendermaßen zusammen (Carbowax, 2,5%, 140°C):

<u>R_t</u> (sec)	<u>%</u>	<u>Prod.</u>
101	9.55	<u>195</u>
112	8.55	<u>196</u>
147	1.25	
205	4.39	<u>194</u>
244	9.49	
305	60.70	<u>193</u>
390	5.48	
551	0.57	

Die Gewinnung von 305 mg (2.04 mmol, 55.3%) des farblosen, öligen Alkoholes 193 erfolgt dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgelplatten mit CH_2Cl_2 als Laufmittel (R_f : ca. 0.3). Die Nebenprodukte befinden sich im Bereich $R_f = 0.5-0.9$. Eine weitere Reinigung des Alkoholes kann gaschromatographisch erfolgen (Carbowax, 2.5%, 140°C).

IR (CDCl_3): 3580, 3070, 3000, 2975, 2940, 1550, 1400, 1240, 1100, 1055, 1025 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 150$ (M^+ , 1%); 106 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 95%); 91 (C_7H_7^+ , 100%), 79 (30%), 78 (78%), 77 (22%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 56, S. 130

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22)

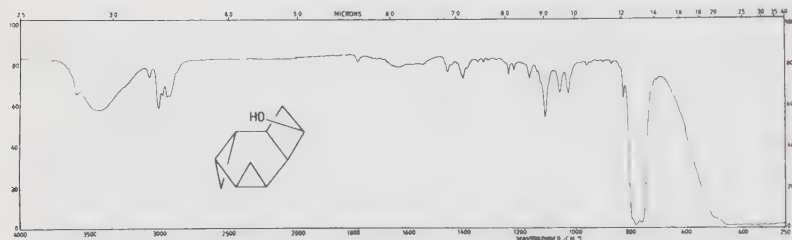


Abb. 139: IR-Spektrum von 193

Varianten zur Cyclopropanierung von 112, Aufklärung der Nebenprodukte 194, 195, 196

9-Methoxy-tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan (1a, 2a, 4a, 5a, 7a, 8a, 9a) (194)

a) 4.5 g (68.8 mmol) Zn werden mit 26 mg (0.16 mmol) AgOAc in 26 ml Eisessig aktiviert.

Sodann wird es zusammen mit 8.9 g (33.2 mmol) CH_2J_2 in 40 ml Äther 1 h lang unter Rückfluß gehalten, bevor das Olefin (1.6 g, 11.8 mmol) zu der Lösung gegeben wird. Die Reaktion wird nach 12 h weiterem Rückfluß unterbrochen und der Ansatz auf übliche Art und Weise aufgearbeitet (siehe S.255).

Gaschromatographische und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle des Rohproduktes weisen

lediglich die Methoxyverbindung neben weiteren, nicht identifizierten Nebenprodukten und viel poly-, bzw. oligomerem Material aus. Sublimation (60°C, 20 Torr) liefert 230 mg (< 5%) immer noch mit Oligomeren verunreinigtes 194.

b) Die gleiche Verfahrensweise wie unter a), nur mit folgenden Mengen und Zeiten: 400 mg (2.94 mmol) Olefin, 1.5 g (5.6 mmol) CH₂J₂ in 10 ml Äther, 4 h Rückfluß, 12 h Raumtemperatur - liefert nach Sublimation und Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂) des Rohproduktes ca. 50 mg (0.33 mmol, 11.2%) des Alkoholes 193 und ca. 100 mg (0.61 mmol, 20.7%) der Methoxyverbindung (jeweils mit oligomerem Material verunreinigt) neben weiteren, nicht identifizierten Substanzen in untergeordneter Menge. 194 wird gaschromatographisch (Carbowax, 2,5%, 160°C, R_t = 6.5 min) als farbloses Öl rein isoliert.

IR (CDCl₃): 3070, 3000, 2930, 2825, 1450, 1225, 1215, 1125, 1050 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 164 (M⁺, 1%), 149 (M⁺-CH₃, 1%), 106 (M⁺-C₂H₃OCH₃, 100%), 91 (C₇H₇⁺, 94%), 79 (25%), 78 (78%), 77 (15%)

¹H-NMR: s. Abb. 57, S. 131

C₁₁H₁₆O (164.25)

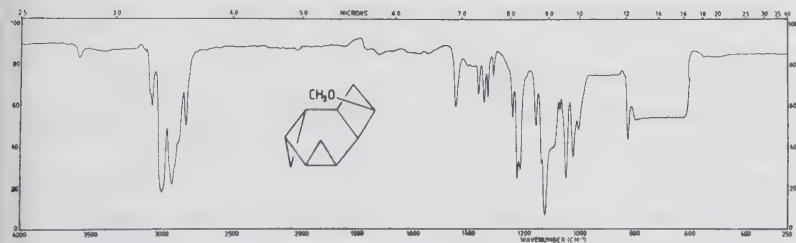


Abb. 140: IR-Spektrum von 194

9-Methyl-10-oxa-tetracyclo[5.2.1.0^{2,4}.0^{5,8}]decan (1α,2β,4β,5α,7α,8α,9β) (195) und 2-Formylmethyl-5-methyl-bicyclo[4.1.0]hept-3-en (1α,2β,4β,5α) (196)

500 mg (3.68 mmol) Alkohol 112 und 2.5 g (9.33 mmol) CH₂J₂ werden, zusammen mit 700 mg aktiviertem Zink, 1.5 h lang bei 70°C kräftig

gerührt. Danach wird auf übliche Weise aufgearbeitet.

Gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C) erstellt man folgende relative Zusammensetzung des Rohmaterials:

R_t (sec)	%	Prod.
101	49.07	<u>195</u>
112	24.48	<u>196</u>
305	22.43	<u>193</u>

Mittels Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Äther 15:1) läßt sich 196 ($R_f=0.8$) von 195 und 193 ($R_f=0.3-0.4$) abtrennen und durch anschließende Sublimation (80°C, 20 Torr) weitgehend von oligomerem Material befreien. Man erhält 196 als farbloses Öl. Das Gemisch von 195 und 193 (ca. 200 mg), welches noch unbestimmte Anteile an Oligomeren enthält, wird in 10 ml Methylenchlorid gelöst und mit 500 mg (2.32 mmol) PCC 30 min lang kräftig gerührt. Nach Filtration des Ansatzes über eine kurze Kieselgelsäule und Abdestillieren des Elutionsmittels (CH_2Cl_2) gewinnt man ein Gemisch aus 195, 191 (relative Anteile = 2:1) und Oligomeren, welches sich durch nochmalige Dünnschichtchromatographie trennen läßt, (SiO_2 , CH_2Cl_2 , R_f (195) = 0.35, R_f (191) = 0.65).

Isolierte Ausbeuten: 196 ca. 30 mg (0.2 mmol, 5.43%)
195 ca. 56 mg (0.37 mmol, 10.05%)
191 ca. 24 mg (0.16 mmol, 4.35%)

195 wird gaschromatographisch (Carbowax, 2.5%, 140°C) weiter gereinigt und als farbloses, nach Kiefernadeln riechendes Öl erhalten.

IR (CCl_4) 196: 3070, 3000, 2960, 2925, 2870, 2815, 2710, 1725, 1450 cm^{-1}
195: 3080, 3010, 2960, 2930, 2870, 1460, 1350, 1155, 1100, 1070, 915 (O-C-O), 890 cm^{-1}

MS (70 eV): 196 wegen der Gegenwart von Oligomeren kein charakteristisches Spektrum erhältlich.

195 m/e = 150 (M^+ , 3%), 135 (M^+-CH_3 , 3%), 106 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 17%), 91 (C_7H_7^+ , 22%), 85 (18%), 83 (100%), 67 (8%), 55 (6%)

$^1\text{H-NMR}$: 195 s. Abb. 58, S. 132
196 s. Abb. 59, S. 132

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22)

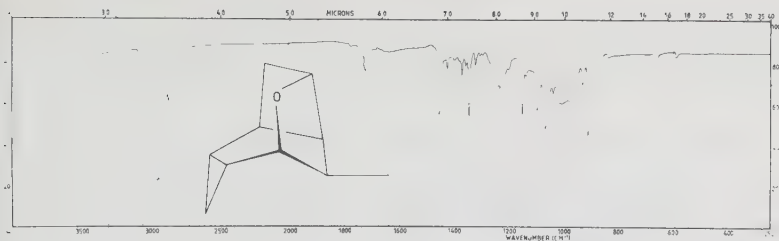


Abb. 141: IR-Spektrum von 195

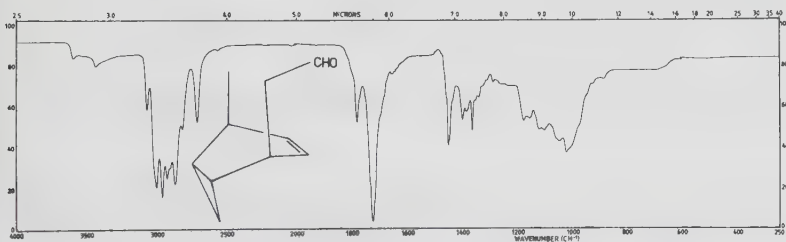


Abb. 142: IR-Spektrum von 196 (verunreinigt)

Tetracyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-9-on (1 α , 2 β , 4 β , 5 α , 7 α , 8 α) (191)

1 g (6.67 mmol) des Alkoholes 193 wird in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst. Sodann fügt man unter Rühren 1.6 g (7.44 mmol) Pyridiniumchlorochromat in die Lösung.

Nach 1 h wird der gesamte Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, wobei kräftig mit Äther eluiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 800 mg Rohprodukt. Dessen Reinigung erfolgt dünnschichtchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂). Man erhält 191 (R_f=0.7) als farbloses Öl (604 mg, 61.2%) in über 95proz. Reinheit. Weitere Reinigung erfolgt gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5% präp. Säule, 170°C, R_t=5.5 min).

IR (CCl₄): 3070, 3000, 2920, 1780, 1450 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 148 (M^+ , 9%), 106 (26%), 91 (100%), 78 (23%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 65, S. 139

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.21)

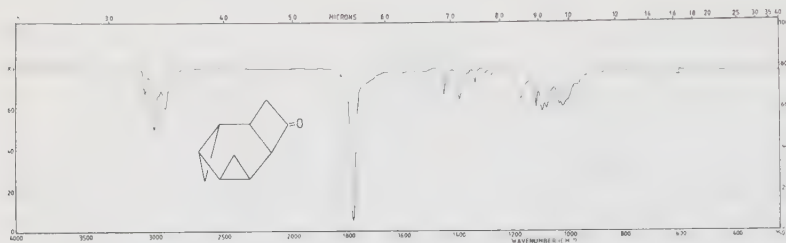


Abb. 143: IR-Spektrum von 191

Darstellung von Tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-9-ol (1d, 2d, 4a, 5a, 7a, 8a, 9b) (197)

Die Cyclopropanierung von 500 mg (3.68 mmol) des Gemisches aus 114/115 (10:1) folgt streng der Vorschrift zur Darstellung von 193 (s. S.255). Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls auf die dort beschriebene Weise.

Das von Methylenjodid weitgehend befreite Rohprodukt setzt sich laut GC-Analyse (Carbowax 20M, 140°C) folgendermaßen zusammen, wobei die Anteile der Nebenprodukte untereinander von Versuch zu Versuch variieren:

R_t (sec)	%	R_t (sec)	%
55	2.68	163	2.49
65	0.79	181	3.10
83	3.60 = CH_2J_2	244	8.31
92	3.79	347	3.26
122	4.13	550	2.68
		635	65.17 = <u>197</u>

Die dünnschichtchromatographische Trennung des Rohproduktes (SiO_2 , CH_2Cl_2) erbringt zwei Fraktionen. Die erste ($R_f=0.5-0.9$) enthält das Gemisch der Nebenprodukte sowie Anteile von Oligomeren. Aus der zweiten Fraktion ($R_f=0.3$) eluiert man den Alkohol 197 als farbloses

Öl in über 90proz. Reinheit (224 mg, 40,6%). Er kann in dieser Form zur Oxidation eingesetzt werden. Weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation (70°C, 20 Torr), wobei sich 197 als farbloses Wachs (Schmp. 45-47°C) niederschlägt.

IR (CCl₄): 3600, 3075, 3015, 2975, 2940, 1465, 1400, 1165, 1093, 1078 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 150 (M⁺, 2%), 117 (16%), 109 (74%), 106 (22%), 96 (54%), 91 (100%), 79 (72%), 78 (68%), 77 (41%)

¹H-NMR: s. Abb. 60, S. 135

C₁₀H₁₄O (150.22)

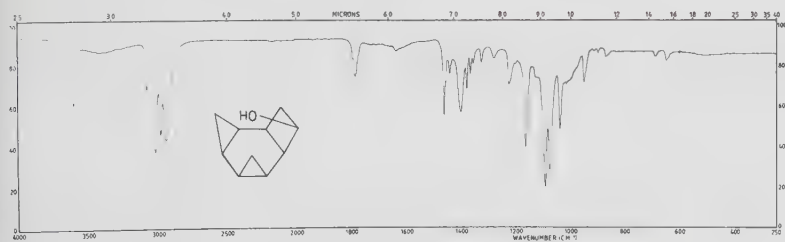


Abb. 144: IR-Spektrum von 197

Partielle Isolierung und Charakterisierung von Nebenprodukten der Darstellung von 197, bzw. 30

- a) 9-Methoxy-tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan (1α, 2α, 4α, 5β, 7β, 8α, 9β) (198)
- b) 9-Methoxy-tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan (1α, 2α, 4α, 5α, 7α, 8α, 9α) (202)
- c) Tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-9-on (1α, 2α, 4α, 5β, 7β, 8α) (201)

Alle Nebenprodukte sind aus Versuchen gewonnen, die nicht nach dem optimierten Verfahren (s. Darstellung von 193) durchgeführt wurden.

a,b) 1000 mg (7.36 mmol) eines 6:1-Gemisches von 114 und 115 werden in 10 ml Äther zusammen mit 4.0 g (14.9 mmol) Methylenjodid und 2 aktivierten Zn-Granalien 10 h lang unter Rückfluß gehalten. Nach üblichem Aufarbeiten und Entfernen von überschüssigem

Methylenjodid an einer Kieselgelsäule erhält man 830 mg eines Rohproduktes, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) auf einen hohen Anteil an Oligo- bzw. Polymeren hinweist. Das Rohmaterial wird dünnschicht-chromatographisch vorgetrennt ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$), wobei aus der ersten Fraktion ($R_F=0.7-0.95$) 210 mg eines immer noch stark verunreinigten Gemisches eluiert werden. Nach dessen Sublimation (80°C , 20 Torr) verbleiben 90 mg eines farblosen Öles, welches der präparativen Gas-chromatographie unterworfen wird (Carbowax 20M, 2.5%, präp. Säule, 160°C). Von den Fraktionen mit $R_t=5.4$ min und $R_t=12$ min lassen sich jeweils 2 mg farbloses Öl auffangen. Deren $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (250 MHz) läßt auf das Vorliegen der Verbindungen 198 und 202 schließen. Nach Entfernen des für die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Analyse benötigten Lösungsmittels (CDCl_3) verbleibt zu wenig Substanz für weitere Untersuchungen.

198:

IR (CDCl_3): 3060, 3000, 2930, 2900, 2820, 1215, 1100 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 61, S. 135

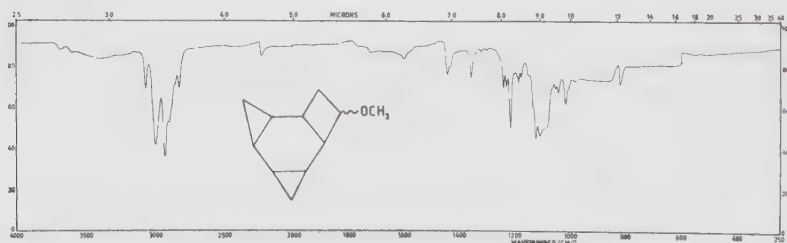


Abb. 145: IR-Spektrum von 198

202:

IR (CDCl_3): 3070, 3020, 2980, 2930, 1430, 1215 cm^{-1} *

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 63, S. 137*

*Die Spektren weisen nicht identifizierte Verunreinigungen auf.

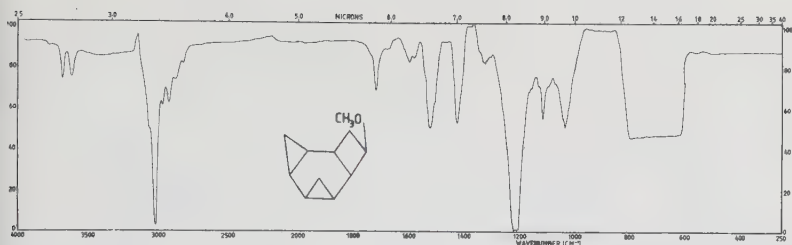


Abb. 146: IR-Spektrum von 202

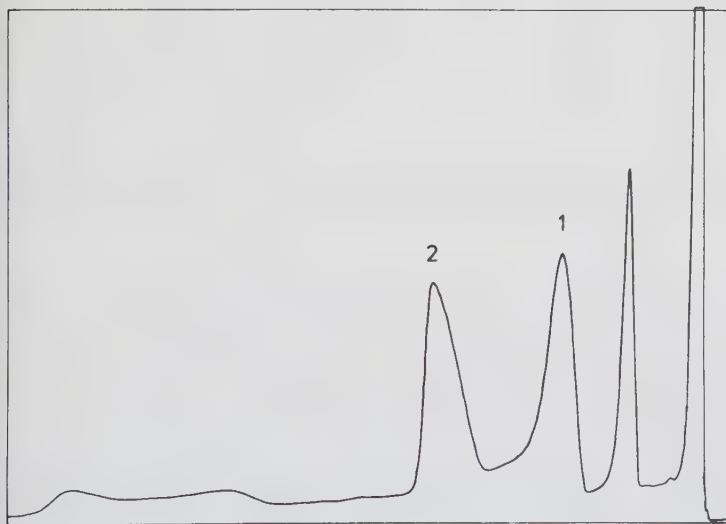


Abb. 147: Präp. Gaschromatogramm des Rohmaterials

1 = 198, 2 = 202

b,c) 500 mg (3.68 mmol) des 6:1-Gemisches aus 114 und 115 werden in 10 ml Äther zusammen mit 3.4 g (12.7 mmol) Methylenjodid und 4 aktivierten Zn-Granalien 16 h lang unter Rückfluß gehalten. Das auf übliche Weise erhaltene Rohprodukt ist stark polymerenhaltig. Es wird

in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach Zufügen von 1.0 g PCC heftig gerührt. Danach wird der gesamte Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, wobei kräftig mit Äther eluiert werden muß. Nach Abziehen des Äthers erhält man 340 mg oxidiertes Rohprodukt. Dieses wird dünnschichtchromatographisch in zwei Fraktionen geteilt (SiO_2 , CH_2Cl_2). Aus der Fraktion mit $R_f = 0.6-0.95$ eluiert man 70 mg eines farblosen Öles, welches gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, präp. Säule, 165°C) vier Fraktionen aufweist, von denen je 2 mg der Fraktionen 2 bis 4 aufgefangen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Fraktion 2 ($R_t = 9.3$ min) weist als Hauptbestandteil 202 auf, ist jedoch mit weiteren Komponenten stark verunreinigt. Fraktion 3 ($R_t = 12$ min) besteht zu ca. 70% aus 201 und 30% aus 202. Die vierte Fraktion ($R_t = 16-22$ min) enthält neben oligomerem Material wahrscheinlich das Cycloreversionsprodukt von 202.

201:

IR (CDCl_3) 3070, 3000, 2950, 2920, 2880, 1770 cm^{-1} *

^1H -NMR: s. Abb. 62, S. 136*

Auf ein Massenspektrum mußte wegen der Verunreinigung und der geringen Substanzmenge verzichtet werden.

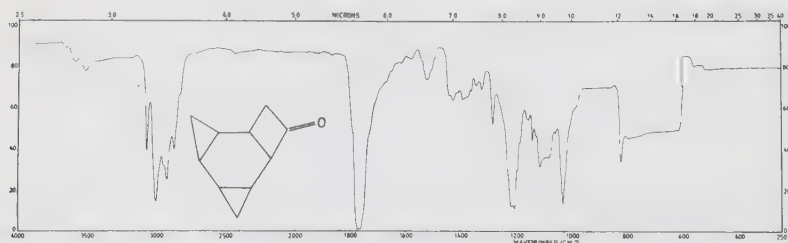


Abb. 148: IR-Spektrum von 201

*s. Fußnote S. 262

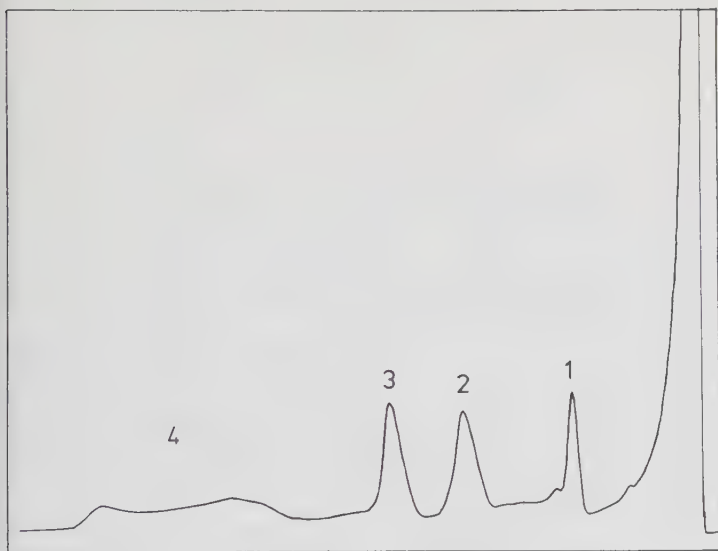


Abb. 149: Präp. Gaschromatogramm des Rohmaterials

1 = ?, 2 = 202 u.a., 3 = 201 und 202, 4 = ?

Tricyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-9-on (1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α) (30)

500 mg (3.33 mmol) des dünn-schichtchromatographisch gereinigten Alkoholes 197 werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von 191 (s. S.259) mit 0.8 g PCC oxidiert.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt wiederum dünn-schichtchromatographisch (SiO₂, CH₂Cl₂). Aus der Fraktion mit R_f=0.7 werden 285 mg (57.8%) des farblosen Öles 30 eluiert. Sein ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz) weist eine geringe, nicht weiter spezifizierbare Verunreinigung auf, welche auch durch Sublimation (80°C, 20 Torr) nicht entfernt werden kann. Präparative Gaschromatographie zur weiteren Reinigung von 30 verbietet sich wegen dessen Thermolabilität.

IR (CCl₄): 3060, 3010, 2950, 2920, 1770, 1460, 1060, 1040 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 64, S. 139

¹³C-NMR: s. S. 140

MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+ , 2%), 133 (9%), 107 (13%), 106 (26%),
105 (28%), 94 (16%), 91 (100%), 79 (56%), 78 (76%),
77 (41%), 67 (11%), 66 (28%), 65 (21%), 55 (12%),
54 (10%), 51 (24%), 41 (23%), 39 (60%)

$C_{10}H_{12}O$ (148.21)

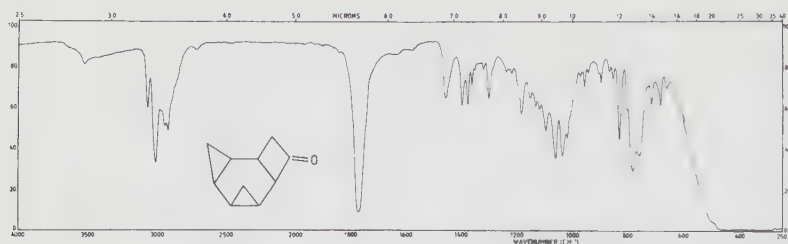


Abb. 150: IR-Spektrum von 30

Z,Z,Z-2,5,8-Cyclodecatrien-1-on (204)

Die Gewinnung von 204 erfolgt aus den zur Bestimmung der Aktivierungsparameter von 30 verwendeten Lösungen. Dazu werden 75 mg (0.51 mmol) 30, auf fünf NMR-Rohre verteilt, in CCl_4 gelöst, mit Benzol als Standard versehen und nach Entgasen in den abgeschmolzenen Röhrchen erhitzt. Nachdem 30 in allen Röhrchen nahezu vollständig isomerisiert ist, wird noch je 30 min bei $160^\circ C$ nacherhitzt; die gesammelten Lösungen filtriert man dann über eine kurze Kieselgelsäule (0.5 cm Durchmesser, 5 cm hoch). Nach Abziehen des Elutionsmittels (CH_2Cl_2) verbleibt ein gelb gefärbter Rückstand, dessen Sublimation ($100^\circ C$, 20 Torr) 204 als zunächst farbloses Öl liefert (49 mg, 65.3%). Es neigt jedoch zur starken Gelbfärbung.

IR (CCl_4): 3070, 3020, 2950, 1690, 1675, 1640, 1460, 920, 900 cm^{-1}

MS (QP) (Abb. 67): $m/e = 148$ (M^+ , 5%), 133 (31%), 106 (26%), 94 (47%),
91 (40%), 82 (29%), 79 (68%), 77 (72%),
66 (56%), 55 (41%), 41 (41%), 39 (100%),
27 (71%)

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 228\text{ nm} (4920), 315\text{ nm} (85)$

^1H -NMR: s. Abb. 66, S. 143

$C_{10}H_{12}O$ (148.21)

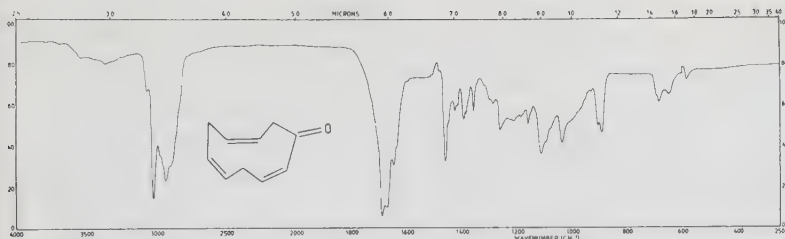


Abb. 151: IR-Spektrum von 204

Kinetik der Thermolyse von 30

^1H -NMR-Kinetik in CCl_4 -Lösung (90 MHz)

$T^{\circ}C$	k (sec^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
160.40	$7.61 \cdot 10^{-4}$	15.2
150.00	$2.90 \cdot 10^{-4}$	39.8
140.40	$1.13 \cdot 10^{-4}$	102.2
134.95	$6.77 \cdot 10^{-5}$	170.5

$$E_a = 33.38 \pm 0.33 \text{ kcal/mol}$$

$$\lg A = 13.78 \pm 0.17$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 32.69 \pm 0.31 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 1.88 \pm 0.74 \text{ e.u.}$$

Belichtung von 30;

Nachweis von Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (1 α , 2 α , 4 α , 7 α) (32)

5 mg 30 werden in 0.3 ml d8-Toluol (oder $CDCl_3$) gelöst und in ein NMR-Rohr überführt. Dieses wird dann an einem Bestrahlungsstutzen angebracht, der sich in einem Methanolbad von $-60^{\circ}C$ befindet. Bestrahlungsquelle ist eine Hg-Hochdrucklampe (150 W). Nach 48 h Bestrahlungsdauer nimmt man bei $-60^{\circ}C$ ein ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) auf. Zwischen der Belichtung und der Messung hält man das NMR-Rohr in einem Kältebad von $-80^{\circ}C$.

Zur Verfolgung der Reaktion 32—86 stellt man das NMR-Rohr in ein Methanol-Trockeneisbad von $-22^{\circ}C$ und nimmt in Abständen von ca. 8 min bei $-60^{\circ}C$ ein Spektrum auf.

Durchführung der Gasphasenthermolysen

Sämtliche Gasphasenthermolysen werden in einem waagerecht angeordneten Quarzrohr von 42 cm Länge und 2.7 cm Durchmesser ausgeführt. Das Rohr befindet sich in einem von 0-1000°C regelbaren Elektroofen, dessen Heizzone eine Länge von 32 cm aufweist. Probeneinlaßsystem ist ein 50 ml Rundkolben, der am einen Ende des Rohres angebracht werden kann. Von hier aus sublimiert die Substanz unter dem angelegten Vakuum - u.U. auch nach Wärmezufuhr - mittels eines über den Rundkolben geschobenen Heizmantels, der über ein Potentiometer bis 200°C regelbar ist, durch die Heizzone hindurch in die unmittelbar an das Quarzrohr angeschlossene, in flüssigen Stickstoff tauchende, Kühlfalle.

Die Thermolysen werden in der Regel unter folgenden Bedingungen durchgeführt*: Substanzmenge: 100 mg, Sublimationstemperatur: 50°C, Druck: 0.1 Torr, Thermolysedauer: 30 min. Die Reaktionstemperatur wird im Zentrum des Quarzrohres vermessen. Temperaturgradienten bleiben unberücksichtigt.

Über den Temperaturbereich von 300-500°C ergeben sich aus den genannten Bedingungen *relative* Kontaktzeiten von 1-1.5 sec (Gl.)

$$t_{\text{Kontakt}} = \frac{V \cdot t_{\text{ges}} \cdot \text{MG} \cdot p}{E \cdot 62.4 \cdot T} \quad (\text{Gl.})$$

V = Volumen der Heizzone (183.2 ml)

p = Druck in Torr

t_{ges} = Thermolysedauer

T = Temperatur in °K

MG = Molekulargewicht

E = Substanzmenge

Die Menge des in der Kühlfalle befindlichen Thermolysates wird nach Angleichen der Falle an Raumtemperatur durch Differenzwägung bestimmt. Die flüchtigen Bestandteile (Keten, CO) werden daher nicht miterfaßt. Das Thermolysat selbst wird sofort einer gaschromatographischen und einer ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse (250 bzw. 360 MHz) unterzogen. Für die GC-MS-Analyse wird ein Teil des Thermolysates bis zur Messung bei -78°C gehalten.

Die GC-MS-Analyse wird mit folgenden Bedingungen durchgeführt: 50 m

* Wegen des relativ langen Reaktionsweges und des großen Abstandes zwischen Heiz- und Kühlzone können die hier durchgeführten Thermolysen nicht als 'Blitzthermolysen' angesehen werden²⁷⁸). Nur mit Hilfe dieser Technik wäre es u.U. möglich, Primärprodukte zu fassen.

Glaskapillare, Carbowax 20M, Temperaturprogramm: 140°C Anfangstemperatur, 3 min isotherm, 6°C/min bis 200°C, 3 min isotherm; Quadrupol-Detektor; Ausdruck: 1 scan = 2.15 sec. Der Abfragebeginn ist bei den einzelnen Versuchen zeitlich nicht immer gleich gesetzt, so daß ein allgemeiner Vergleich von Retentionszeiten nicht möglich ist.

Trotz des Versuches, die Thermolysen unter Standardbedingungen durchzuführen, sind sie hinsichtlich der Produktverhältnisse nicht reproduzierbar. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich daher auf ein Experiment. Sie stellen jedoch in etwa Mittelwerte der verschiedenen Versuche dar.

Thermolyse von 17

100 mg (74.6 mmol) 17 werden bei 600°C unter Standardbedingungen thermolysiert. Es können 80 mg eines leicht braunen Öles aufgefangen werden. Die integrale Auswertung seines ¹H-NMR-Spektrums (90 MHz) weist folgende Zusammensetzung aus:

17 (26%), Cycloheptatrien (14%), Toluol (40%) (unter unseren Bedingungen bildet sich Toluol aus Cycloheptatrien bei 500°C zu 15%), Phenol (6%), Benzol (6%). Die restlichen 8% konnten nicht identifiziert werden. Laut GC-Analyse handelt es sich um mindestens 6 Substanzen. Eine davon könnte 23 sein.

Thermolyse von 23

130 mg (97.0 mmol) 23 werden bei 390°C unter Standardbedingungen thermolysiert. Aufgefangen werden 115 mg eines Öles, dessen Zusammensetzung aus dem ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz) entnommen wird: Cycloheptatrien (17%), 17 (27%), 23 (34%), Bishomobenzol 142 (20%) und Benzol (2%) (s. Abb. 46, S. 92).

Thermolyse von 20

80 mg 20 (59.7 mmol) liefern nach Thermolyse bei 600°C unter Standardbedingungen ein Öl (~75 mg), dessen ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) unübersichtlich ist und (außer Benzol) keine Produktzuordnung zuläßt. Das Gaschromatogramm setzt sich folgendermaßen zusammen (Carbowax 20M, 2,5%, 120°C):

R_t (sec)	%	R_t (sec)	%
35	17.0 Benzol	135	1.8
41	4.8 Toluol	335	6.7
47	11.2	394	4.3
58	9.3	479	1.2
78	3.8	565	39.9

Thermolyse von 24; 4,5-trans-Divinyl-cyclohex-2-en-1-on (150)

320 mg (2.16 mmol) 24 werden unter Standardbedingungen bei 420°C thermolysiert. In der Kühlfalle werden 270 mg eines gelbbraunen Öles aufgefangen. Gaschromatographisch ermittelt man folgende Zusammensetzung (Carbowax 20M, 170°C).

R_t (sec)	%	Prod.	R_t (sec)	%	Prod.
27	11.3		182	25.4	<u>24</u>
35	10.2		196	1.5	X ₅
52	1.5		220	15.0	<u>18</u>
144	31.2	<u>150</u>	287	1.4	X ₆
159	1.8	X ₄ (151?)			

Die Zuordnung von Retentionszeit und Produkt ergibt sich durch Vergleich mit den Retentionszeiten der reinen Verbindungen. Das Ionenstromchromatogramm des Thermolysates ist auf Seite 100 abgebildet. Die dort getroffenen Zuordnungen beruhen zum einen darauf, daß die Abfolge der Substanzen auf der Glaskapillarsäule allgemein derjenigen auf der gepackten Säule entspricht, und zum anderen auf dem Vergleich der Massenspektren mit denjenigen der isolierten Verbindungen.

Die Zusammensetzung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe wird aus dem Ionenstromchromatogramm bestimmt und auf die Gesamtausbeute bezogen:

M^+	base-peak	Prod.	%
78	78	Benzol	1.8
106, 120		Gemisch	11.0
106	91	Isomer von <u>93</u>	0.9
120	91	<u>94</u>	9.3

Zur Reindarstellung von 150 wird das Thermolysat zunächst dünn-

schichtchromatographisch getrennt (SiO_2 , CH_2Cl_2). Aus der Fraktion mit $R_f=0.3-0.6$ (fluoreszenzlöschend!) eluiert man 130 mg eines 2:1-Gemisches aus 150 und 18. Mittels präparativer Gaschromatographie (Carbowax 20M, 2.5%, präp. Säule, 140°C ; R_t (150)=17 min, R_t (18)=27 min) werden 20mg 150 als farbloses Öl erhalten.

IR (CCl_4): 3090, 3040, 2990, 1690, 1640, 1415, 1385, 920 cm^{-1}

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 221 nm (6940)

MS (70 eV): m/e = 148 (M^+ , 3%), 120 (8%), 106 (8%), 105 (15%),
94 (95%), 66 (100%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 51, S. 103

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.21)

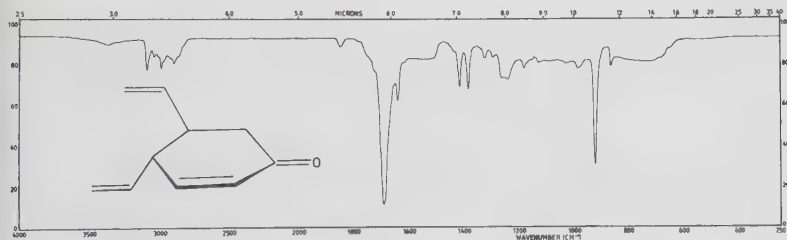


Abb. 152: IR-Spektrum von 150

Thermolyse von 27; Darstellung von 4,5-cis-Divinylcyclohex-2-en-1-on (151)

660 mg (4.46 mmol) 27 werden bei 420°C unter Standardbedingungen thermolysiert. Zurückgewonnen werden 595 mg eines schwach braunen Öles. Gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, 170°C) ermittelt man folgende Zusammensetzung:

R_t (sec)	%	Prod.	R_t (sec)	%	Prod.
24	3.80		185	0.7	
28	6.1		192	0.5	
36	7.4		232	49.9	<u>27</u>
53	1.8		288	1.1	
143	1.3	<u>150</u>	305	3.8	
159	23.7	<u>151</u>			

Durch Vergleich mit den Retentionszeiten der authentischen Verbindungen lassen sich 150, 151 und 27 zuordnen.

Die prozentuale Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe wird aus dem Ionenstromchromatogramm (s. Abb. 50, S. 100) ermittelt und mit der Gesamtausbeute korreliert. Man bestimmt so folgende Anteile an Kohlenwasserstoffen:

M^+	base-peak	Substanz	%
78	78	Benzol	1.5
106,120	91,79	Gemisch	10.4
106	91	Isomer von <u>93</u>	0.7
106	91	Isomer von <u>93</u>	2.0
106,120	78,91	Gemisch	2.0
120	91	Decarbonylierungs- produkt	1.0

Da gaschromatographisch zwischen 27 und 21 nicht unterschieden werden kann, wird die Abwesenheit von 21 allein $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (360 MHz) belegt.

Zur Reindarstellung von 151 wird das Thermolysat zunächst dünn-schichtchromatographisch vorgetrennt (SiO_2 , CH_2Cl_2). Die fluorezenzlöschende Fraktion ($R_f=0.4-0.6$) enthält 180 mg eines 1:18:4-Gemisches aus 150, 151 und 27. Durch wiederholtes Chromatographieren läßt sich 151 auf ca. 90proz. Reinheit anreichern. Weitere Reinigung erfolgt gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, präp. Säule, 140°C , R_t (151) = 20 min). Aus 80 mg des angereicherten Materials erhält man 15 mg 151 als farbloses, geruchsintensives Öl.

IR (CCl_4): 3080, 3020, 3005, 2990, 1685, 1640, 1635, 1415, 1385, 920 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+ , 4%), 120 (8%), 106 (8%), 94 (100%), 66 (92%)

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 221 nm (6920)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 52, S. 103

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.21)

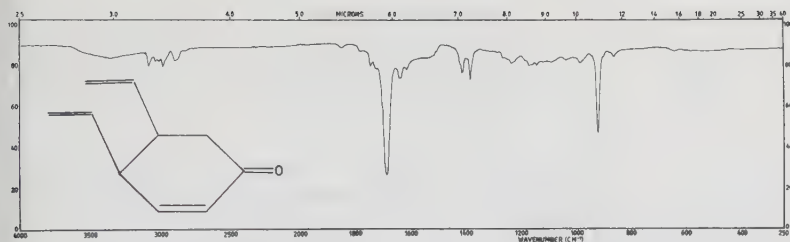


Abb. 153: IR-Spektrum von 151

Thermolyse von 25

510 mg (3.49 mmol) 25 werden bei 350°C unter Standardbedingungen thermolysiert. Zurückisoliert werden (i) 29 mg polymeres Material, welches sich direkt hinter der Thermolysezone niederschlägt und (ii) 410 mg eines braunen öles, welches sich in der Kühlfalle befindet. Die gaschromatographische Analyse (Carbowax 20M, 2.5%, 170°C) des öles ergibt folgende Zusammensetzung; wobei lediglich Anteile > 1% berücksichtigt werden:

R_t (sec)	%	Prod.	R_t (sec)	%	Prod.
25	3.6		337	1.1	
39	2.8		376	4.4	
52	2.9		469	10.9	<u>177?</u> <u>173?</u>
130	8.4	<u>161</u>	554	28.7	<u>162</u>
182	1.7		615	1.1	
195	12.4	<u>25</u>	666	1.8	
242	4.9	<u>173?</u> <u>177?</u>	827	6.4	
			879	2.7	
			2397	3.0	

Die Analyse des Kohlenwasserstoffgemisches ergibt sich wiederum durch Korrelation mit dem Ionenstromchromatogramm (Abb. 53, S. 110).

M^+	base-peak	Prod.	%
78	78	Benzol	4.4
104	104	COT-Isomer	0.5
118	117	Isomer von <u>95</u>	0.6
118	117	"	2.2

Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (360 MHz) entnimmt man die Signale von 25, 161, 162 und den beiden nicht geklärten Produkten. Daneben befinden sich wenige, nicht identifizierbare Signale.

Per Dünnschichtchromatographie kann lediglich 161 abgetrennt werden (SiO_2 , CH_2Cl_2 , $R_f = 0.90$, 30 mg (5.9%)). Seine spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten¹⁶⁴⁾ überein. Eine weitere Fraktion ($R_f = 0.3-0.5$) liefert 140 mg eines Gemisches, welches neben anderen β -Tetralon und die hypothetischen Produkte 173 und 177 enthält. Gaschromatographisch (SE 30, 2.5%, 140°C) werden daraus 5 mg β -Tetralon ($R_t = 11$ min) in ca. 80proz. Reinheit gewonnen und durch NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

Bei einem weiteren Versuch wird das Gemisch mit $R_f = 0.3-0.5$ einer nochmaligen Chromatographie mit Benzol als Laufmittel unterzogen. Die fluoreszenzlöschende Zone ($R_f = 0.1-0.25$) wird dann halbiert. In der vorderen Hälfte befinden sich 162, 19 (stammt aus hiermit verunreinigtem Edukt) und, relativ stark angereichert, die vermuteten Produkte 173 und 177 (Abb. 154 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Fraktion). Durch präparative Gaschromatographie werden letztere offenbar zerstört. Die hintere Hälfte der Fraktion besteht aus den gleichen Produkten, nur ist hier 162 stark angereichert.

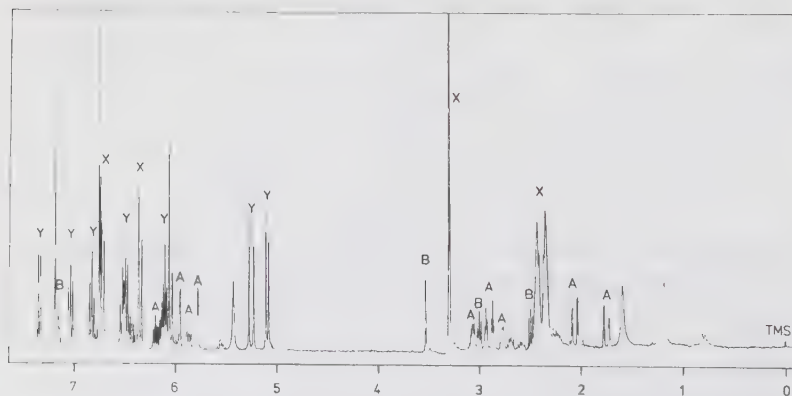


Abb. 154: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des mit 173? und 177? angereicherten Gemisches.

A = 19, B = 162, X = 173?, Y = 177?

Thermolyse von 191, Z,E,E-2,5,8-Cyclodecatrien-1-on (205)

Je 75 mg (0.51 mmol) 191 werden unter Standardbedingungen

a) bei 300°C und b) bei 350°C thermolysiert. In beiden Fällen werden 75 mg eines schwach braun gefärbten Öles zurückgewonnen. Dessen Zusammensetzung ergibt sich folgendermaßen:

a) 300°C

Da 205 unter gaschromatographischen Bedingungen nur teilweise stabil bleibt, gibt die Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abb. 68, S. 147) verlässlichere Auskunft. Danach beträgt das Verhältnis von 191:205 = 1:1, entsprechend einem Umsatz von 50%. Aus der GC-MS-Analyse erkennt man jedoch die Bildung von 204 (ca. 2%, bezogen auf Umsatz ca. 4%) (Abb. 155) und einer weiteren Komponente in gleicher Ausbeute.

b) 350°C

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Integration (Abb. 68, S. 147) ergibt folgende prozentuale Zusammensetzung: 191:204:205:Rest = 21.4:5.4:64.2:9.1.

Damit stimmt die aus dem Ionenstromchromatogramm ermittelte Zusammensetzung relativ gut überein (s. Abb. 155):

Nr.	%	% (bez. auf Umsatz)	M^+	base-peak	Prod.
1	57.8	77.3	148	39	<u>205</u>
2	25.2	-	148	91	<u>191</u>
3	6.3	8.4	148	39	<u>204</u>
4	3.6	4.8	148	92	?
5	3.2	4.3	148	66	?
6	1.0	1.3	144?	92	?
7	2.8	3.7	117?	66	?

Das Massenchromatogramm des bei 350°C erhaltenen Thermolysates zeigt mehr Isomere mit $\text{M}^+ = 148$ als dem Ionenstromchromatogramm entnommen werden können. Diese zusätzlichen Komponenten dürften jedoch nur in Anteilen von unter 1 % vorhanden sein.

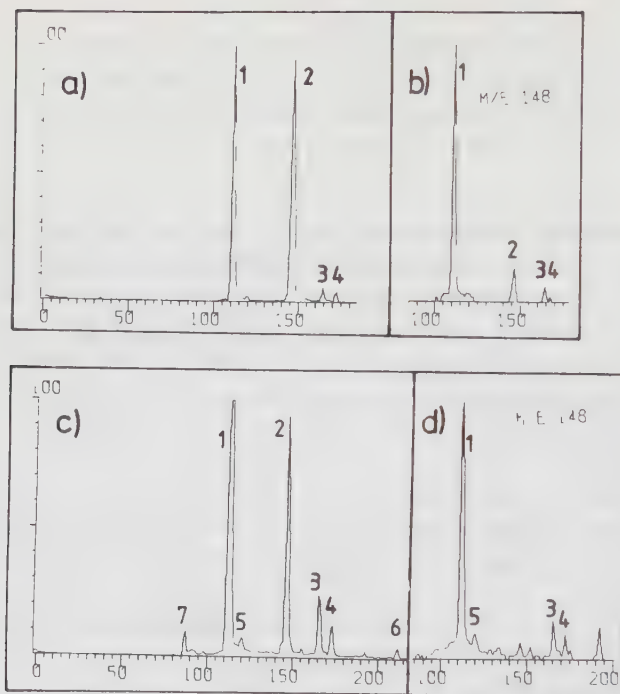


Abb. 155: Ionenstrom- (a,c) und Massenchromatogramme (b,d) der Thermolysate von 191 oben: 300°C, unten: 350°C

1 = 205, 2 = 191, 3 = 204, 4 = n.n. ($M^+ = 148$, bp = 92),
 5 = n.n. ($M^+ = 148$, bp = 66), 6 = n.n. ($M^+ = 144?$, bp = 92)
 7 = n.n. (Gemisch?, $M^+ = ?$, bp = 66)

Die chromatographischen Versuche zur Reindarstellung von 205 (GC: Carbowax 20M, 140°C, PSC: SiO₂, CH₂Cl₂) schlagen fehl, da 205 stark zur Polymerisation neigt. Diese wird anscheinend durch die Gegenwart von Sauerstoff begünstigt. Die Charakterisierung muß daher, abgesehen vom Massenspektrum, im Gemisch mit 191 erfolgen:

IR (CCl₄): 1680, 1610, 1390 cm⁻¹

MS (QP): m/e = 148 (M^+ , 1%), 133 (19%), 94 (21%), 91 (30%),
 79 (48%), 77 (48%), 52 (36%), 41 (47%), 39 (100%),
 27 (77%)

¹H-NMR: s. Abb. 69, S. 149

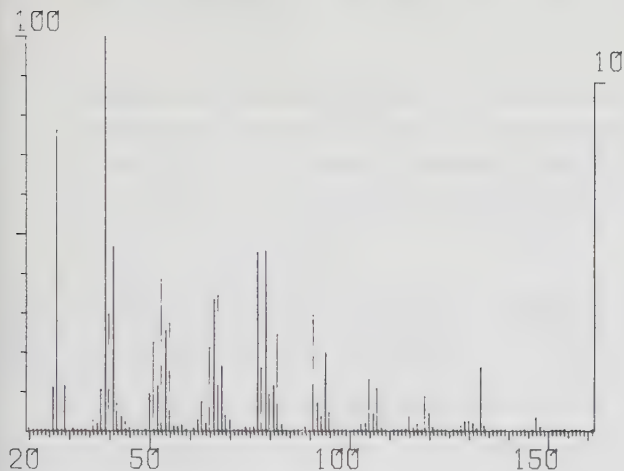


Abb. 156: Massenspektrum von 205. (Peak Nr. 1 in Abb. 155 a)

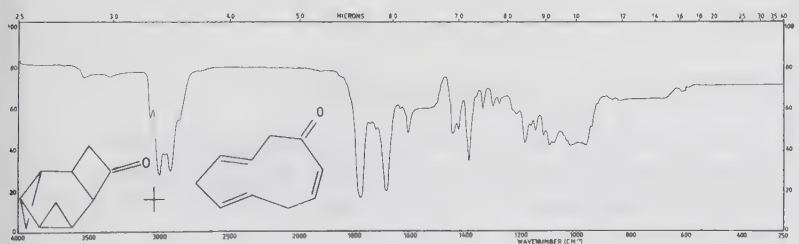


Abb. 157: IR-Spektrum des Gemisches aus 205 und 191 (300°C)

Versuch zur Charakterisierung von 205 als Epoxid

4,12-Dioxa-tricyclo[9.1.0.0^{3,5}]dodec-8-en-7-on (206)

100 mg (0.68 mmol) eines bei 340°C erhaltenen Thermolysates von 191, welches 205, 204 und 191 enthält (ca. 70:6:20), werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und dann mit 450 mg (2.62 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure und 600 mg Dinatriumhydrogenphosphat versetzt. Nach 2 h heftigem Rühren filtriert man vom Unlöslichen ab, extrahiert überschüssige Säuren mit einer gesättigten

Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaHCO}_3$ (1:1), wäscht zweimal mit Wasser und zieht das Lösungsmittel nach Trocknen über Na_2SO_4 am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird dünnschichtchromatographisch (CH_2Cl_2 -Äther = 15:1, SiO_2) getrennt. Aus der fluoreszenzlöschenden Zone mit $R_f = 0.4$ eluiert man 15 mg eines Gemisches, in dem 206 zu etwa 70% enthalten ist. Eine weitergehende Trennung ist auch mit anderen Laufmitteln nicht zu erzielen. Die anderen Fraktionen enthalten weitere Gemische; laut $^1\text{H-NMR}$ handelt es sich dabei wahrscheinlich im wesentlichen um Lactone.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 70, S. 150

IR (CCl_4): 2940, 1690, 1620, 1250, 1245 cm^{-1} +)

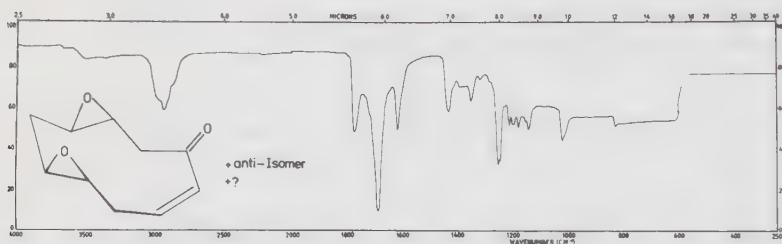


Abb. 158: IR-Spektrum des Epoxidgemisches 206/207

+) Die Carbonylbande bei 1780 cm^{-1} gehört wahrscheinlich zu einem Lacton. Ein für Lactone typisches Signal ist auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. S. 150) sichtbar ($\delta = 4.70$ ppm)

Umsetzung von 23 mit mCpB

100 mg (0.75 mmol) werden zusammen mit 300 mg (2.17 mmol) mCpB in 10 ml Methylenchlorid bei 0°C 2 h lang gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, das Filtrat eingedunstet und der verbleibende Rückstand auf Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2 /Äther 15:1). Die Produktzone ($R_f \sim 0.5$) liefert nach Eluieren 90 mg eines öligen Produktgemisches, welches zu ca. 85% das Lacton 227 enthält. Das Gemisch läßt sich chromatographisch nicht weiter auftrennen, so daß eine vollständige Charakterisierung nicht möglich ist.

IR (Film): 3070, 3000, 2920, 1770, 1340, 1255, 1240, 1020, 1005,
935, 880 cm^{-1}

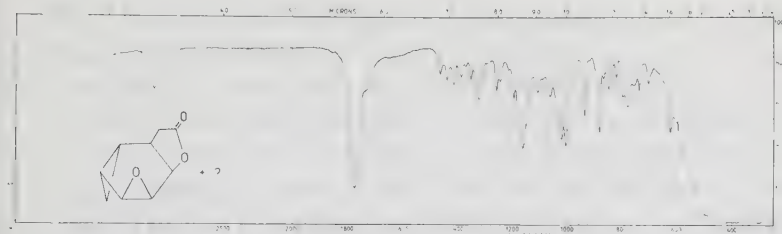


Abb. 159: IR-Spektrum von 227 (verunreinigt)

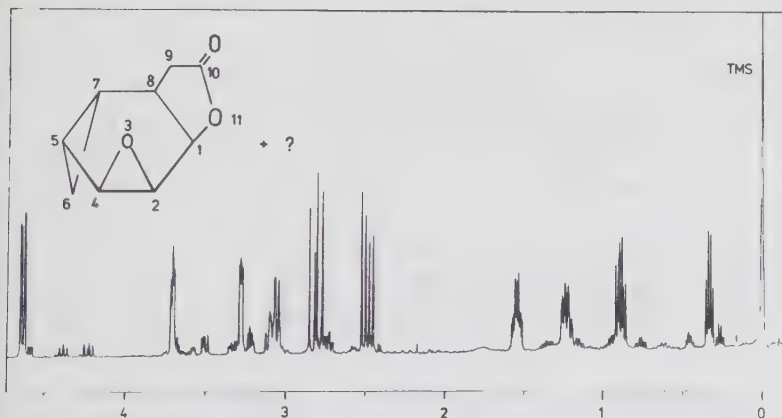


Abb. 160: ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl_3) von 227 (verunreinigt)

$\delta = 4.63$	dd	1-H	$\delta = 2.49$	dd	9x(n)-H
3.71	m	4-H	1.55	m	5-H
3.28	m	2-H	1.23	m	7-H
3.06	m	8-H	0.89	dt	6x-H
2.81	dd	9n(x)-H	0.34	dt	6n-H

$$J_{9,9'} = 16.5; J_{8,9'} = 12.0, J_{8,9} = 9.0; J_{1,8} = 8.5; J_{2,4} = 4.5;$$

$$J_{6n,7} = J_{6n,5} = J_{6n,6x} = 5.5; J_{5,7} = J_{6x,7} = J_{6x,5} = 8.5; J_{4,5} = 2.5;$$

$$J_{1,2} = 2.3; J_{7,8} = 1.5 \text{ Hz}$$

3-Oxa-tetracyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-10-ol (1 α , 2 α , 4 α , 5 β , 7 β , 8 α , 10 β) 225 und 10-Oxa-tetracyclo[5.2.1.0^{2,4}.0^{5,8}]decan-9-ol (1 α , 2 α , 4 α , 5 β , 7 α , 8 β , 9 α) (228)

1 g (7.46 mmol) 112, 1.4 g (9.0 mmol) mCpB und 3 g (19.4 mmol) NaHPO₄·2H₂O werden in 25 ml CH₂Cl₂ 2 h lang bei anfänglich 0°C, dann 10-20°C gerührt. Sodann wird vom Unlöslichen abfiltriert, mit NaHCO₃/Na₂SO₃-Lsg. (ges., 1:1) zweimal intensiv gewaschen und nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄ das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand muß u.U. dünnschichtchromatographisch von zurückbleibenden Säuren gereinigt werden (CH₂Cl₂/Äther=15:1, R_F=0.3). Nach Abziehen des Elutionsmittels verbleibt ein Rückstand, der langsam kristallisiert (650 mg, 57.3%). Sublimation (80°C, 20 Torr) liefert farblose Kristalle, die zur Analyse eingesetzt werden.

Schmp. 58°C

IR (KBr): 3600-3100, 3060, 3010, 2990, 2950, 2910, 1125 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 152 (M⁺, 1%), 123 (10%), 108 (39%), 105 (39%), 96 (33%), 92 (56%), 91 (56%), 81 (44%), 79 (100%), 77 (44%)

¹H-NMR: s. Abb. 72, S. 168

C₉H₁₂O₂ (152.19)

Ber. C 71.03 H 7.95

Gef. C 71.08 H 7.87

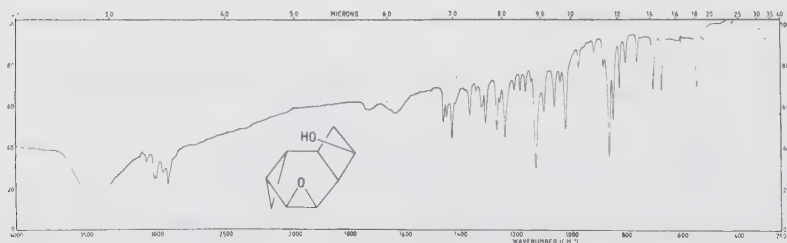


Abb. 161: IR-Spektrum von 225

Die Sublimation des noch säurehaltigen, öligen Rohproduktes bei 80°C/12 Torr liefert ebenfalls einheitlich farblose Kristalle. Es handelt sich dabei jedoch nicht um 225, sondern um das isomere Produkt 228.

Dessen gezielte Darstellung in größerem Maßstab wurde bislang nicht durchgeführt.

Schmp.: 75-77°C

IR (KBr): 3600-3100, 3080, 3010, 2980, 2930, 1240, 1225, 1150, 1100, 1070, 1025, 1015, 990, 770, 700 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 152 (M⁺, 1%), 123 (21%), 108 (41%), 105 (55%), 97 (36%), 96 (77%), 91 (48%), 83 (39%), 82 (43%), 80 (39%), 79 (100%), 77 (45%), 66 (66%)

¹H-NMR: s. Abb. 74, S. 169

¹³C-NMR: s. S. 169

C₉H₁₂O₂ (152.19)

Ber. C 71.03 H 7.95

Gef. C 70.91 H 8.03

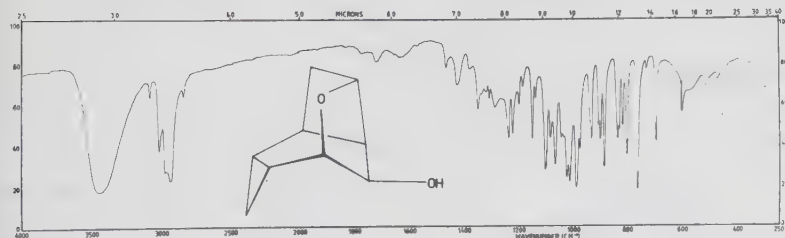


Abb. 162: IR-Spektrum von 228

Oxidation von 225; 10-Oxa-tetracyclo[5.2.1.0^{2,4}.0^{5,8}]decan-9-on
(1 α , 2 α , 4 α , 5 β , 7 α , 8 β) (229?)

a) 50 mg (0.33 mmol) 225 werden mit 80 mg (0.37 mmol) PCC in 3 ml CH₂Cl₂ 3 min lang heftig gerührt. Man filtriert den Ansatz über eine kurze Kieselgelsäule und eluiert mit Äther. Aus dem - laut ¹H-NMR komplex zusammengesetzten - Eluat gewinnt man nach PSC (SiO₂, CH₂Cl₂, R_f ~ 0.2) 15 mg 228.

b) Zu 100 mg (0.66 mmol) 225, gelöst in 3 ml CHCl₃, wird nach Zusatz von 2.5 mg RuO₂ unter heftigem Rühren eine NaJO₄-Lösung (10proz.) zuge-
tropft. Nach Ende der Reaktion, das sich im Bestehenbleiben der auf-
tretenden Gelbfärbung anzeigt, fügt man ca. 0.2 ml 2-Propanol hinzu

und rührt weitere 10 min. Danach wird filtriert, der Rückstand mit CHCl_3 ausgewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Sublimation (100°C , 20 Torr) des öligen Rückstandes liefert 30 mg eines öligen Gemisches, welches bisher nicht getrennt werden konnte. ^1H -NMR- und IR-Spektrum deuten auf das Vorliegen von 228 und 229, wobei letzteres Hauptprodukt ist.

IR (CCl_4): 3010, 2970, 2840, 1760, 1750, 1175, 1080, 1035, 1000 cm^{-1}

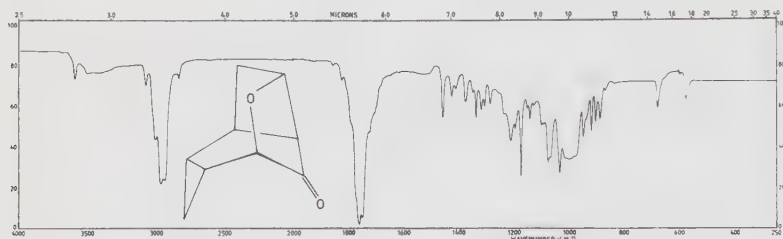


Abb. 163: IR-Spektrum des Gemisches 228/229

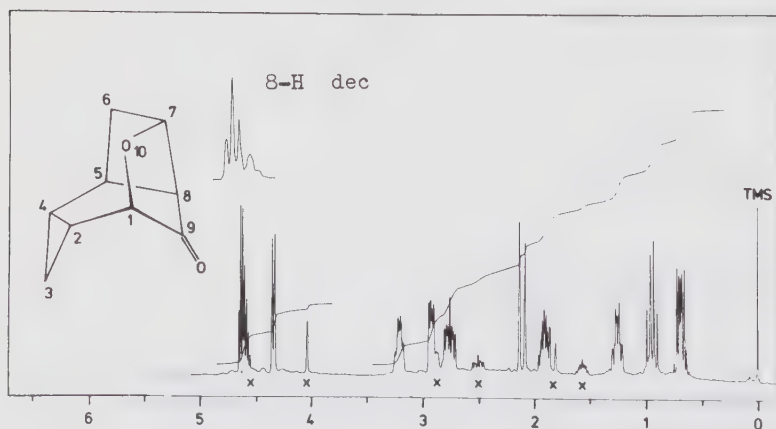


Abb. 164: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3) des Gemisches 228/229

X = Signale von 228

$\delta = 4.62$	q	7-H	$\delta = 2.11$	br d	6n-H
4.34	br d	1-H	1.92	m	2-H
3.22	m	5-H	1.26	m	4-H
2.93	brdd	8-H	0.95	dt	3x-H
2.77	m	6x-H	0.70	m	3n-H

$J_{6n,6x} = 12.5$; $J_{5,6x} = J_{5,8} = 8$; $J_{2,3x} = J_{3x,4} = 7$; $J_{2,3n} = J_{3n,3x} =$
 $J_{3n,4} = 6$; $J_{1,2} = 5.5$; $J_{6n,7} = 0$; $J_{5,7} = J_{6x,7} = 4$; $J_{4,5} = 2$; $J_{1,6x} =$
 1 Hz

3-Oxa-tetracyclo[6.2.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-10-ol (1a, 2a, 4a, 5a, 7a, 8a, 10a) (226)

Entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von 225 werden 750 mg (5.50 mmol) des Alkoholgemisches 114/125 (6:1) mit mCpB umgesetzt. Durch analoges Aufarbeiten gewinnt man ein uneinheitliches Rohprodukt, in dem jedoch gemäß ¹H-NMR-Spektrum mindestens 60% 226 enthalten sind. Nach dünnschichtchromatographischem Aufarbeiten (SiO₂, CH₂Cl₂/Äther 15:1) erhält man ein farbloses Öl (R_F ~ 0.3, ca. 80 mg), dessen Sublimation (80°C/12 Torr) farblose Kristalle liefert (60 mg, 7.2%).

Schmp.: 60°C

IR (KBr): 3600-3100, 3070, 3020, 3000, 2990, 2920, 1420, 875, 1145, 1130, 1120, 1110 cm⁻¹

¹H-NMR: s. Abb. 73, S. 168

MS (70 eV): m/e = 152 (M⁺, 1%), 123 (11%), 108 (59%), 107 (46%), 106 (25%), 96 (29%), 95 (50%), 91 (30%), 81 (59%), 78 (29%), 77 (42%), 66 (20%), 67 (28%), 79 (100%)

C₉H₁₂O₂ (152.19)

Ber. C 71.03 H 7.95

Gef. C 71.15 H 8.11

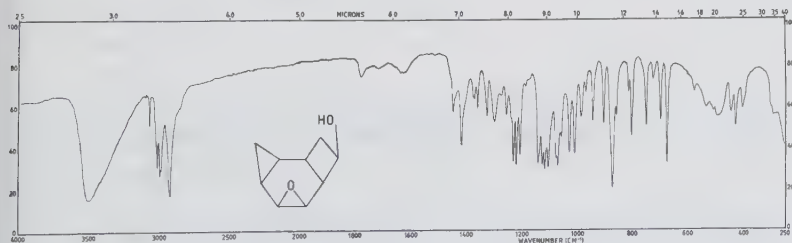


Abb. 165: IR-Spektrum von 226

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]undec-10-en-10,11-dicarbonsäure-
dimethylester (239a)

7 g (59.32 mmol) Monohomobarrelen werden zusammen mit 16 g (112.67 mmol) ADM in 60 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und wird schließlich braun. Nach 14 h werden Xylol sowie überschüssiges MHB und ADM im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Zurück bleiben 16 g Rohprodukt, aus denen man 239a durch präparative Säulenchromatographie (CH₂Cl₂-Äther = 20:1, R_f = 0.3) gewinnt. Das noch leicht gelbe Öl wird durch Sublimation (120°C, 0.1 Torr) gereinigt, wobei man 12.6 g (81.7%) 239a als farbloses Öl erhält.

IR (CCl₄): 3080, 3000, 2950, 1725, 1715, 1610, 1430, 1325, 1280, 1260, 1210 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 260 (M⁺, 8%), 229 (42%), 228 (92%), 201 (25%)
200 (33%), 169 (65%), 141 (100%), 115 (76%)

UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 235 nm (5050)

¹H-NMR: s. Abb. 78, S. 189

¹³C-NMR: s. S. 190

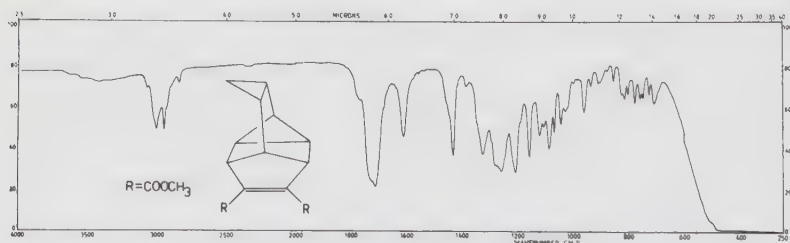


Abb. 166: IR-Spektrum von 239a

Hexacyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{5,10}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan-8,9-dicarbonsäuredi-
methylester (B10)

50 mg (0.19 mmol) 239a werden in 100 ml hochgereinigtem Acetonitril gelöst. In einem 100ml-Bestrahlungsgefäß wird sodann nach Durchleiten von 99.999proz. Stickstoff (15 min) 30 min lang belichtet (Quarzfilter, 150W-Hg-Hochdrucklampe). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer

abgezogen und der Rückstand sublimiert (140°C , 0.2 Torr). Man erhält B10 als wachsartige, farblose Substanz (45mg, 89.5%).

Schmp.: 72°C

IR (KBr): 3075, 3050, 3030, 3010, 2955, 1725, 1440, 1295, 1235, 1215 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 260$ (M^+ , 10%), 201 (42%), 169 (75%), 142 (42%), 141 (100%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 80, S. 192

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (260.29)

Ber. C 69.22 H 6.20

Gef. C 69.03 H 6.46

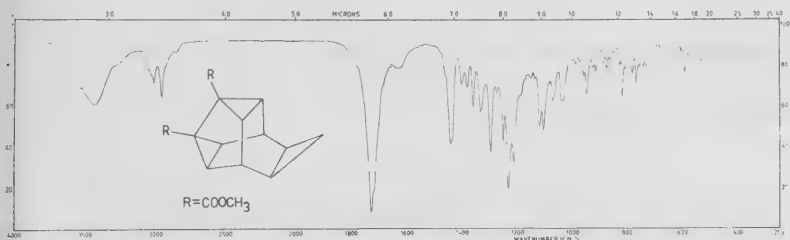


Abb. 167: IR-Spektrum von B10

Tetracyclo[5.4.0.0^{4,11}.0^{8,10}]undeca-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (1a, 4a, 7a, 8a, 10a, 11a) (241)

250 mg (0.96 mmol) 239a werden in der auf S. 268 beschriebenen Thermolyseapparatur bei 130°C und 0.2 Torr sublimiert und durch die 450°C heiße Reaktionszone eingeleitet. Das Thermolysat wird in einer Kühlfalle aufgefangen (-190°C) und sofort $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Neben 50% Ausgangsmaterial findet man lediglich 241 als weiteres Produkt. Dieses wird dünnschichtchromatographisch isoliert (SiO_2 , Benzol/Essigester 9:1, $R_f = 0.4$, R_f von 239a = 0.35) und nach sublimatorischer Reinigung (100°C , 0.1 Torr) als farbloses Öl erhalten (55 mg, 21.88%), welches nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

IR (Film): 3080, 3040, 3015, 2960, 1725, 1630, 1435, 1335, 1285, 1270, 1250 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 260 (M^+ , 21%), 229 (36%), 228 (79%), 201 (29%),
200 (29%), 169 (64%), 141 (100%), 117 (79%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 75, S. 174

$^{13}\text{C-NMR}$: s. S. 175

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 236 nm (4930)

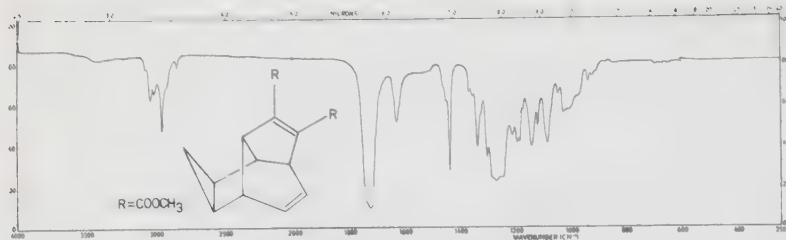


Abb. 168: IR-Spektrum von 241

Hexacyclo[5.4.0. $\text{o}^2,4$. $\text{o}^3,6$. $\text{o}^5,8$. $\text{o}^9,11$]undecan-3,6-dicarbonsäuredi-
methylester (245)

30 mg (0.12 mmol) 241 werden in 100 ml wasserfreiem Acetonitril 45 min lang unter 99.999proz. Stickstoff bestrahlt (Hanau, 150W, Hg-Hochdruckbrenner, Quarz). Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (30 mg) wird über eine kurze Säule (SiO_2) filtriert (CH_2Cl_2). Einengen des Eluates liefert 245 als farbloses, nicht kristallisierendes Öl (26 mg, 83.33%).

IR (CCl_4): 3030, 3000, 2950, 2930, 1730, 1440, 1330, 1300, 1205,
1150 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 260 (M^+ , 2%), 239 (12%), 238 (29%), 237 (13%)
201 (30%), 200 (34%), 196 (39%), 169 (81%), 168
(46%), 163 (21%), 150 (70%), 142 (57%), 141 (100%),
119 (39%), 115 (60%), 79 (100%), 77 (60%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 76, S. 176

$^{13}\text{C-NMR}$: s. S. 176

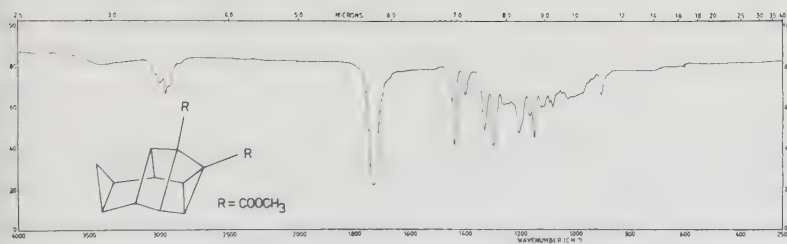


Abb. 169: IR-Spektrum von 245

Sensibilisierte Bestrahlung von 241

5 mg (0.019 mmol) des Diesters 241 werden in 0.3 ml d_6 -Aceton gelöst und in einem NMR-Rohr belichtet (Hanau, 150W, Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex), welches direkt an einem Bestrahlungsstutzen angebracht ist. Die Reaktion wird ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (250 MHz). Nach 1.5 h ist 241 vollständig zu 245 isomerisiert.

Sensibilisierte Bestrahlung von 239a

100 mg (0.38 mmol) des Diesters 239a werden in wasserfreiem Aceton gelöst und, nach 15minütigem Spülen der Lösung mit Stickstoff, unter weiterem Durchleiten von Stickstoff bestrahlt (Hanau, 150W, Hg-Hochdruckbrenner, Quarz). Nach 1.5 h wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. ^1H -NMR-Kontrolle des Rückstandes (100 mg) weist auf keinerlei definierte Substanz hin, sondern lediglich auf Oligo-, bzw. Polymere.

Darstellung von Tricyclo[4.2.2.0^{2,4}]deca-3,7,9-trien (B6)
 (Die Originalvorschrift²⁶³ wurde modifiziert.)

15 g (74.2 mmol) des Adduktes aus Cyclooctatetraen und MSA werden zunächst entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von 58 mit Na-methylat verseift. Die nach Hydrolyse erhaltene Dicarbonsäure unterwirft man dann gemäß der Vorschrift zur Darstellung von 36 einer Decarboxylierung mit Bleitetraacetat. Der Ansatz wird sofort

nach Beendigung der Kohlendioxidentwicklung auf Eis gegeben und das Produkt mit Petroläther 30/50 extrahiert. Man gewinnt nach Entfernen des Lösungsmittels 3.8g (39.4%) des NMR-reinen Kohlenwasserstoffes. Weitere Reinigung erfolgt durch Destillation.

Pentacyclo[6.4.0.0^{3,6}.0^{7,9}.0^{2,10}]dodeca-4,11-dien-11,12-dicarbon-säuredimethylester (239b)

4.5 g (37.5 mmol) Kohlenwasserstoff B6 werden bei 110°C Badtemperatur zusammen mit 5 g (35.2 mmol) ADM kräftig gerührt. Unter ständiger dünnschichtchromatographischer Kontrolle (CH₂Cl₂, SiO₂) wird die Reaktion so lange geführt, bis eine weitere Produktbildung nicht mehr erkennbar ist. Dies ist nach ca. 50 h der Fall. Danach läßt man abkühlen und gibt 50 ml CCl₄ auf das viskose Reaktionsgemisch, wobei polymeres Material weitgehend ausfällt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rest dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (Benzol/Essigester 9:1). Neben 510 mg (3.6 mmol) ADM werden drei weitere Fraktionen erhalten, von denen jedoch zwei Fraktionen mit je 80 mg Gemische des Produktes 239b mit bislang nicht identifizierten Substanzen darstellen. Die dritte Fraktion (R_f ~ 0.4) liefert praktisch sauberes 239b als farbloses Öl (1.4g, 14.24%).

IR (CCl₄): 3040, 2985, 2950, 2910, 1720 (sh 1735), 1610, 1435 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 272 (M⁺, 4%), 241 (5%), 240 (6%), 207 (15%),
181 (10%), 163 (31%), 153 (23%), 91 (25%), 28 (100%)

¹H-NMR: s. Abb. 79, S. 190

UV (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 235 nm (5040)

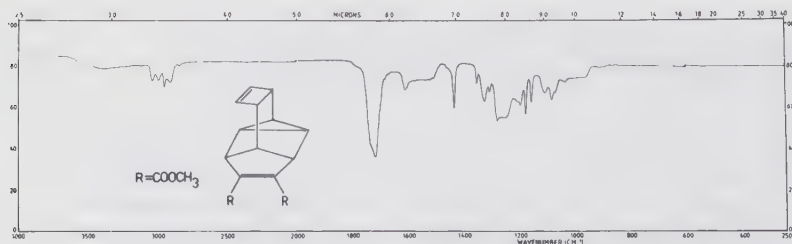


Abb. 170: IR-Spektrum von 239b

Hexacyclo[6.4.0.0^{2,5}.0^{6,11}.0^{7,9}.0^{10,12}]dodec-3-en-9,10-dicarbonsäure-
dimethylester (B11)

Die Lösung von 100 mg (0.36 mmol) 239b in 100 ml hochgereinigtem CH_3CN wird 15 min lang mit 99.999proz. Stickstoff durchspült. Sodann wird unter Beibehaltung des N_2 -Stromes 30 min lang bestrahlt (Quarz, 150W (Hanau)). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand über eine kurze Säule ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) filtriert. Nach dem Entfernen von CH_2Cl_2 am Rotationsverdampfer kristallisiert B11 als farblose Substanz (91 mg, 91%).

Schmp.: 81°C

IR (CCl_4): 3110, 3040, 3000, 2950, 2930, 1732, 1440, 1225, 1205 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 272 (M^+ , 3%), 194 (19%), 177 (35%), 163 (100%),
79 (24%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 81, S. 192

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (272.30)

Ber. C 70.58 H 5.92

Gef. C 70.63 H 5.75

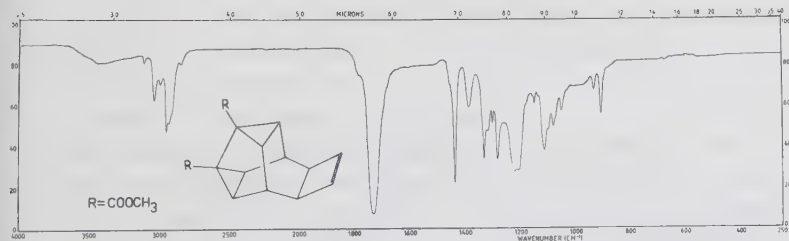


Abb. 171: IR-Spektrum von B11

Thermolyse von 239b

a) 275 mg (1.01 mmol) 239b werden in der beschriebenen Thermolyse-apparatur bei 120°C und 0.1 Torr sublimiert und durch die 400°C heiße Reaktionszone geleitet. Das Thermolysat wird in einer Kühlfalle bei -190°C aufgefangen. Nach 30 min ist die Sublimation beendet. In der Kühlfalle findet man 250 mg "Rohprodukt", welches laut

^1H -NMR im wesentlichen aus 239b besteht. Dünnschichtchromatographisch (Benzol/Essigester 9:1, SiO_2) lassen sich lediglich 20 mg eines Produktgemisches ($R_f=0.9$) abtrennen, in dessen ^1H -NMR-Spektrum keine OCH_3 -Signale (Estergruppen) mehr vorkommen. 215 mg 239b ($R_f=0.5$) werden zurückgewonnen.

b) Erhöhung der Thermolysetemperatur auf 500°C führt zu größerem Aromatenanteil. Phthalester kann bislang mit Sicherheit weder festgestellt noch ausgeschlossen werden.

c) Bei weiterer Steigerung der Temperaturen auf 740°C erkennt man im ^1H -NMR-Rohspektrum sehr deutlich die Signale des Naphthalins neben denjenigen anderer Aromaten. Deren Signale sind jedoch nicht aufgelöst.

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]undecan-10,11-dicarbonsäuredimethylester (1 α , 3 β , 5 β , 7 α , 10 α , 11 α) (254)

Bei Raumtemperatur wird zu einer Suspension von 2 g (12.74 mmol) Di-Kaliumazodicarboxylat in einer Lösung von 300 mg (1.15 mmol) 239a in 10 ml THF langsam und unter Rühren 1 ml Eisessig zugetropft. Man läßt weitere 2.5 d rühren, filtriert vom Unlöslichen ab, konzentriert das Filtrat am Rotationsverdampfer und nimmt den Rückstand in 10 ml Äther auf. Die ätherische Lösung wird zunächst mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Äthers erhält man bereits praktisch sauberes Produkt (294 mg, 97.6%). Nach Sublimation (120°C , 0.1 Torr) gewinnt man 254 als farbloses Öl.

IR (CCl_4): 3080, 3020, 2960, 2920, 1750, 1435, 1190, 1170 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 262 (M^+ , 34.7%), 231 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 40%), 230 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 29.5%), 203 (15.8%), 202 (42.1%), 171 (31.6%), 143 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}$, 100%), 142 (44.2%), 129 (31.6%), 128 (54.7%), 124 (52.6%), 91 (41.1%), 79 (41.1%), 59 (36.8%)

¹H-NMR: s. Abb. 77, S. 180

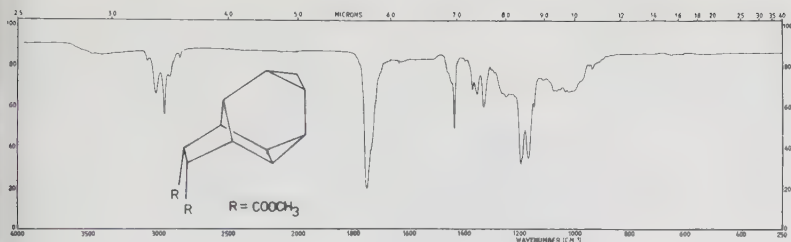


Abb. 172: IR-Spektrum von 254

2,4,6-Triaza-4-phenyl-hexacyclo[7.5.0.0^{2,6}.0^{7,14}.0^{8,10}.0^{11,13}]tetra-
deca-3,5-dion (B8)

330 mg (2.80 mmol) Monohomobarrelen B5 und 500 mg (2.86 mmol) frisch sublimiertes N-Phenyltriazolindion werden in 100 ml Benzol gelöst und ca. 50 h lang (bis zum Verschwinden der roten Farbe) gerührt. Danach wird das Benzol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand (800 mg, 97.5%) besteht aus praktisch reinem Addukt. Verlustreiche Umkristallisation aus Essigester liefert B8 als farblose Kristalle.

Schmp.: 167°C

IR (KBr): 3050, 3020, 1710, 1600, 1490, 1410, 1125 cm⁻¹

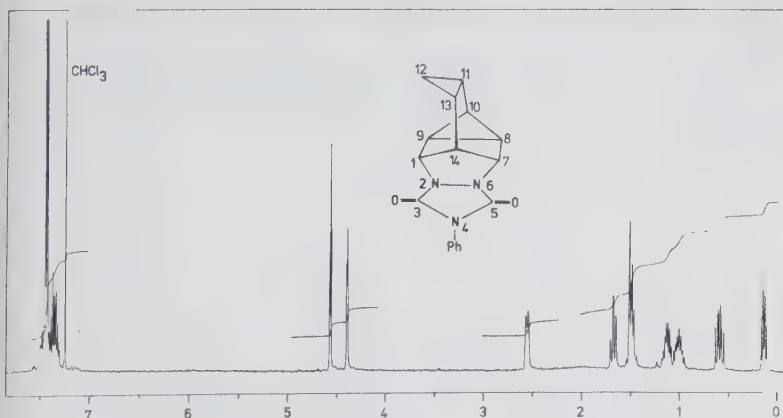


Abb. 173: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃) von B8

$\delta = 7.31-7.53$	m	Ph-H	$\delta = 1.44-1.55$	m	10-,9(8)-H
4.56	t	7(1)-H	1.13	m	11-H
4.39	br t	1(7)-H	1.01	m	13-H
2.56	m	14-H	0.59	dt	12x-H
1.68	td	8(9)-H	0.14	dt	12n-H

$$J_{11,12x} = J_{12x,13} = 8; J_{12n,12x} = 5.5; J_{12n,11} = J_{12n,13} = 4;$$

$$J_{11,10} = J_{13,14} = 5; J_{1,14} = J_{7,14} = 2; J_{14,8(9)} = 1 \text{ Hz}$$

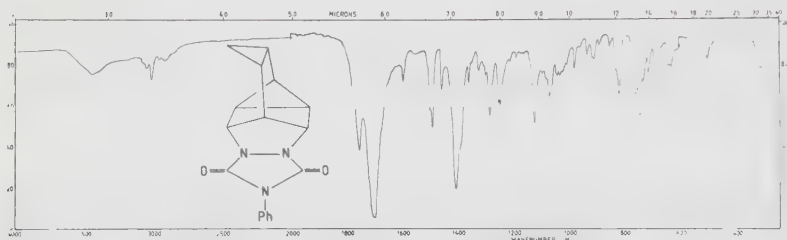


Abb. 174: IR-Spektrum von B8

$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293.33)

Ber. C 69.61 H 5.15 N 14.33

Gef. C 69.47 H 5.38 N 14.01

Addition von Dicyanacetylen an Monohomobarrelen

0.2 ml Monohomobarrelen B5 und 0.2 ml Dicyanacetylen (DCA), hergestellt nach BLOMQUIST und WINSLOW²⁷⁹⁾, werden zusammen in einem NMR-Rohr auf 90°C erhitzt. ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet man die Bildung des Produktes B7. Nach ca. 10 h ist die Reaktion beendet. Das Produkt wurde nicht isoliert.

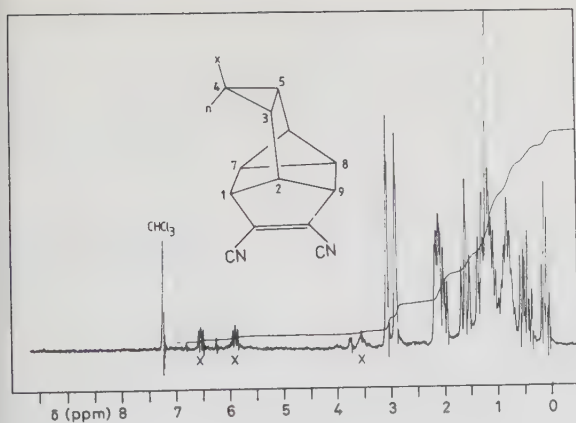


Abb. 175: ^1H -NMR-Spektrum
(90 MHz) von B7
(nicht isoliert)

$\delta = 0.13$	'q'	4n-H	$\delta = 1.60$	t	7(8)-H
0.47	dt	4x-H	1.90-2.18	m	2-,6-H
0.63-0.97	m	3-H ⁺)	2.88	m	1(9)-H
1.03-1.37	m	5-,8(7)-H ⁺)	3.07	m	9(1)-H

+) Zusammen mit Verunreinigung

x= Signale von B5

Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol (35)

300 mg (2.5 mmol) 34 werden in 4 ml Äthanol gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C versetzt man die Lösung mit 50 mg (1.3 mmol) NaBH_4 und rührt über Nacht. Der Äthanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit 2n HCl aufgenommen. Mit Äther werden 300 mg (98.4%) Rohprodukt extrahiert. Nach Sublimation (60°C, 0.1 Torr) erhält man 280 mg (91.80%) 35 als farbloses Öl.

IR (Film): 3600-3100, 3050, 2960, 2920, 2860, 1355, 1065, 715 cm^{-1}

MS (70 eV): m/e = 122 (M^+ , 1%), 78 (100%)

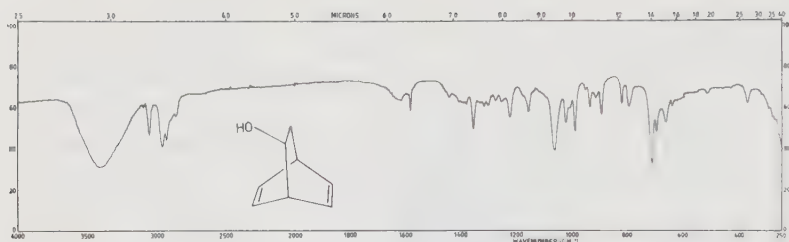


Abb. 176: IR-Spektrum von 35

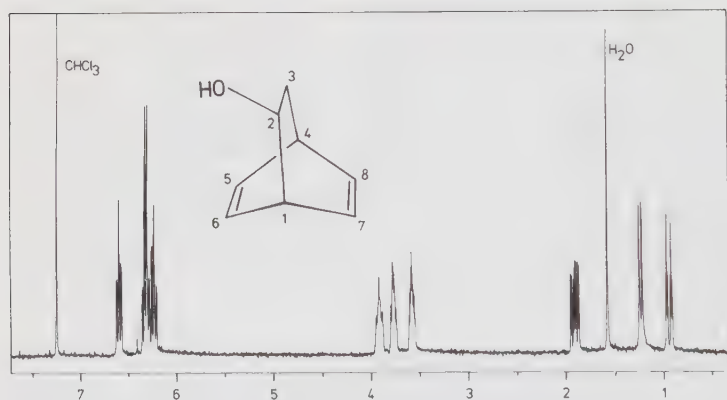


Abb. 177: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) von 35

$\delta = 3.77$	m	1(4)-H	$\delta = 3.92$	m	2-H
3.57	m	4(1)-H	1.90	ddd	3'-H
6.20-6.36	m	5-, 7-, 8-H	1.23	d	OH
6.59	m	6-H?	0.95	dt	3-H

$$J_{3,3'} = 12.5; J_{4,3} = J_{4,3'} = J_{2,3} = 2.5; J_{2,\text{OH}} = J_{2,3'} = 8 \text{ Hz}$$

Versuch zur Addition von ADM an 35

50 mg (0.41 mmol) Alkohol 35 und 200 mg (1.42 mmol) ADM werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 26 h lang bei 100°C gehalten.

¹H-NMR-Kontrolle zeigt die Bildung von Benzol und Acetaldehyd neben Oligo-, bzw. Polymerenbildung an. Durch präparative Dünnschichtchromatographie des gesamten Ansatzes (Benzol/Essigester 5:1) werden lediglich 50 mg oligomere Produkte gewonnen (nur Estersignale im ¹H-NMR-Spektrum).

Versuche zur Addition von Dienophilen an Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on (34)

a) In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 30 mg (0.25 mmol) des Ketons 34 zusammen mit 150 mg (1.06 mmol) ADM, gelöst in 0.2 ml CCl₄, bei 100°C 4 h lang erhitzt. Da NMR-spektroskopisch keinerlei Reaktion festgestellt werden kann, erhöht man die Temperatur sukzessive um je 20°C auf 160°C und beläst jeweils 1 h bei den entsprechenden Temperaturen. Es wird spektroskopisch keinerlei Reaktion des Ketons beobachtet. Erst bei 200°C beginnt sich die Lösung allmählich schwarz zu färben. Nach 5 h ist sie zwar pechschwarz und viskos geworden (ADM-Oligomerisation), aber das Keton läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch immer noch deutlich nachweisen, ohne daß andere Produkte sichtbar wären.

b) 140 mg (1.17 mmol) des Ketons 34 und 100 mg (1.32 mmol) Dicyan-acetylen werden im abgeschmolzenen NMR-Rohr zunächst bei 90°C 2 h lang, dann bei 140°C 6 h lang erhitzt. NMR-spektroskopisch wird keinerlei Reaktion des Ketons festgestellt.

c) Zu einer Lösung von 300 mg (1.71 mmol) N-Phenyltriazolindion in 30 ml Benzol fügt man 205 mg (1.70) mmol des Ketons 34, umschließt das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie und rührt 5 d lang bei Raumtemperatur. Nach dieser Zeit ist die rote Farbe des N-Phenyltriazolindions erhalten geblieben. Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer liefert einen Rückstand, der laut ¹H-NMR-Kontrolle lediglich aus Ausgangsmaterial besteht.

Wiederholung des Versuches in siedendem Benzol führt innerhalb 4 h zur Zerstörung des Dienophils. Im Rückstand, der nach Entfernen des Benzols erhalten wird, findet man unverändert das Keton 34.

Darstellung von Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester* (B15)

Eine Lösung von 4.5 g (23.44 mmol) Cyclobutadieneisentricarbonylkomplex und 37 g (260.56 mmol) ADM in 150 ml wasserfreiem Äthanol wird auf 0°C abgekühlt und dann unter heftigem Rühren portionsweise (jeweils 1 g) mit 30g Ce(IV)ammoniumnitrat versetzt. Nach etwa 1 h, wenn keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist, gießt man den gesamten Ansatz auf 500 ml Eiswasser und extrahiert viermal mit je 50 ml kaltem Äther. Nach Trocknen der ätherischen Phase mit Na₂SO₄ und Filtrieren wird zunächst der Äther bei -10°C am Rotationsverdampfer entfernt und dann, bei der gleichen Temperatur, im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) der größte Teil des Äthanol. Der gesamte Rückstand gelangt zur Säulenchromatographie auf 750 g Kieselgel bei 0°C. Zunächst wird mit CCl₄ der größte Teil des ADM entfernt, danach chromatographiert man mit Methylenchlorid-Äther=20:1. Nach häufiger dünnschichtchromatographischer Kontrolle isoliert man 2.5 g reines B15. Weitere Anteile befinden sich in Mischfraktionen mit Phthalester bzw. Pterodactyladien²⁸⁰), (R_f von Phthalester = 0.72, R_f von B15 = 0.64, R_f von Pterodactyladien = 0.52). Aus Mischfraktionen, die weniger als 10% Phthalester enthalten, kristallisiert B15 aus Äther bei -60°C sauber aus. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 80%. Isolierbar sind 2.6 g (57.2%).

Versuch zur Darstellung von Bicyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en-6,7-dicarbonsäuredimethylester

a) 50 mg (0.24 mmol) B15 werden in 1 ml Äther gelöst, und in die Lösung wird eine Spatelspitze (ca. 20 mg) Cu₂Br₂ gegeben. Unter heftigem Rühren tropft man nun eine ätherische Diazomethanlösung (1 ml = 0.4 mmol CH₂N₂) langsam hinzu. Nach Zugabe von 20 ml (ca. 30facher Überschuß) ist das Edukt laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle umgesetzt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes weist keine

* In der Originalliteratur²⁷¹⁾ wird keine Vorschrift angegeben. Herrn M. Hekmann danke ich für die Überlassung der Vorschrift zur Darstellung von Pterodactyladien, bei der B15 als Nebenprodukt anfällt.

definierten Substanzen aus, eine Dünnschichtchromatographie derselben führt lediglich zu oligomeren Estern (außer einem breiten Signalberg im $-\text{OCH}_3$ -Bereich keine weiteren Signale).

b) 250 mg (1.20 mmol) B15 werden nach dem unter a) beschriebenen Verfahren - allerdings jetzt mit Cu_2Cl_2 als Katalysator - zur Reaktion gebracht. Mittels dünnschichtchromatographischer Trennung auf Kieselgel (CH_2Cl_2 -Äther/15:1) isoliert man 134 mg (56.78 mmol, 47.3%) des Pyrazolins B16. Ansonsten werden wiederum nur Esteroligomere von der Platte eluiert.

7,8-Diaza-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien-1,6-dicarbonsäuredimethylester (1 α ,2 β ,5 β ,6 α) (B16)

0.7 g (3.61 mmol) B15 werden in 15 ml einer ätherischen Diazomethanstandardlösung (0.4 mmol $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{ml}$) bei 0°C gelöst und 2 d bei 0°C stehen gelassen. Der Äther wird sodann bei 0°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 790 mg Rohprodukt, welches im wesentlichen (>80%) aus B16 besteht. Das Rohprodukt wird noch einmal in 3 ml Äther gelöst und dann auf -60°C abgekühlt. Nach 3 d wird die überstehende Lösung von den entstandenen Kristallen (B16, 210 mg) abgesaugt. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$, R_f (B16) = 0.4). Man erhält B16 als farblose Kristalle (701 mg, 82.28%)

Schmp.: 48°C

IR (KBr): 3120, 3070, 3060, 2990, 2955, 1730, 1715, 1550, 1440, 1315, 1300, 1285, 1265, 750, 680 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 236$ (M^+ , 10%), 163 (24%), 148 (51%), 153 (61%), 91 (100%)

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 319\text{ nm}$

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 82, S. 196

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	(236.23)	Ber.	C	55.93	H	5.12	N	11.86
		Gef.	C	55.74	H	5.18	N	12.23

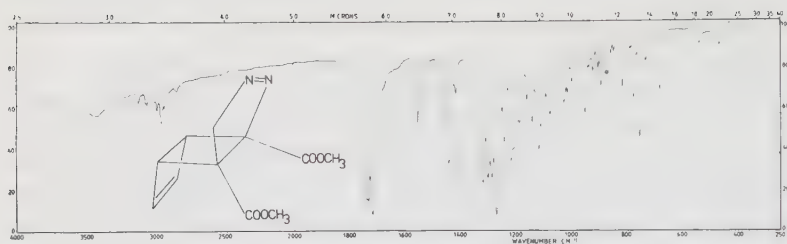


Abb. 178: IR-Spektrum von B16

Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en-2,4-dicarbonsäuredimethylester (B17)

440 mg (1.86 mmol) des Pyrazolins B16 werden in 400 ml hochgereinigtem Acetonitril unter Durchleiten von 99.999proz. Stickstoff bei Raumtemperatur bestrahlt (Pyrexfilter, Hanau Q 81). Dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktion ergibt, daß nach 2 h Bestrahlungsdauer das Pyrazolin nahezu vollständig verschwunden ist. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt (380 mg) wird dünnschichtchromatographisch gereinigt (CH₂Cl₂/Äther 15:1; R_f = 0.45). Man erhält B17 als farbloses Öl (295 mg, 76.2%).

IR (Film): 3110, 3040, 2940, 2840, 1715, 1430, 1370, 1305, 1285, 1185, 1150, 1120, 915, 750 cm⁻¹

MS (70 eV): m/e = 208 (M⁺, 3.1%), 207 (3.0%), 194 (M⁺-N₂, 12.5%), 193 (M⁺-H-N₂, 100%), 177 (20.3%), 163 (8.6%), 149 (54.7%), 91 (56.3%)

¹H-NMR: s. Abb. 83, S. 197

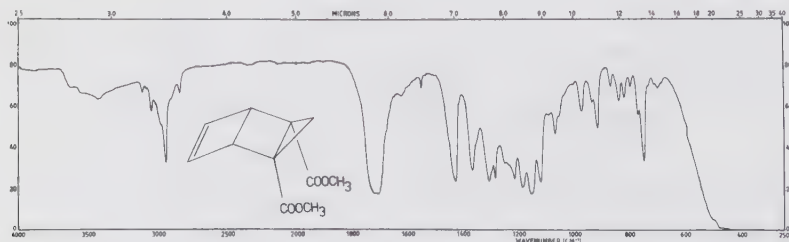


Abb. 179: IR-Spektrum von B17

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-2,4-dicarbonsäuredimethylester (59)

15 mg (72.1 μmol) B17, gelöst in 0.3 ml mit Al_2O_3 behandeltem Tetra-
chloräthylen, werden nach Spülen der Lösung mit Argon in einem NMR-
Rohr eingeschmolzen. Das NMR-Rohr wird dann vollständig in ein tem-
peraturkonstantes Bad von 100°C eingetaucht. Die Reaktion läßt sich
 ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen. Nach 4 h hat sich B17 vollständig
in den Quadricyclandiester 59 umgewandelt. Die Lösung füllt man in ein
kleines Probengläschen um und läßt sie offen an der Luft stehen. Beim
Verdampfen des Perchloräthylens bilden sich nach zwei bis drei Tagen
Kristalle von 59, die dem Gläschen direkt entnommen werden können.
Nach nochmaligem Kristallisieren erhält man den Quadricyclandiester
als farblose Substanz (11 mg, 73.3%).

Schmp.: 117°C

IR (KBr): 3000, 2950, 1720, 1445, 1425, 1345, 1210, 1090, 1060, 850,
780, 715, 690 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 208$ (M^+ , 12.4%), 193 (100%), 177 (20.7%) 149 (40%),
91 (30%)

^1H -NMR: s. Abb. 85, S. 201

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (208.22)

Ber.	C	63.45	H	5.81
Gef.	C	63.56	H	5.82

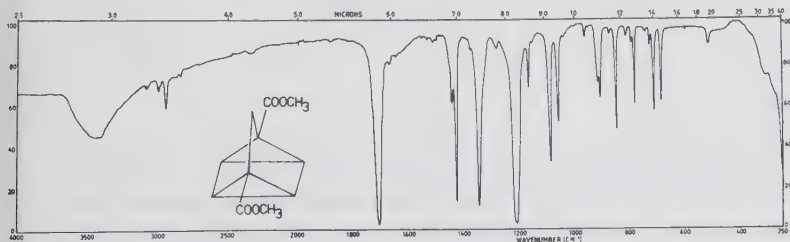


Abb. 180: IR-Spektrum von 59

Kinetik der Reaktion 59—B24

Lösungsmittel: C_2Cl_4 ; Standard: C_6H_6

T (°)	k (sec ⁻¹)	t _{1/2} (min)
145.0	2.22 · 10 ⁻⁵	519.9
160.0	1.09 · 10 ⁻⁴	106.0
170.0	2.77 · 10 ⁻⁴	41.7
175.0	4.54 · 10 ⁻⁴	25.4
180.0	7.59 · 10 ⁻⁴	15.2

Eyring: $\Delta H^\ddagger = 36.78 \pm 0.41$ kcal/mol

$\Delta S^\ddagger = 7.50 \pm 0.94$ e.u.

Arrhenius: $E_a = 37.52 \pm 0.42$ kcal/mol

lg A = 15.03 $\pm$ 0.20 e.u.

Versuch zur Addition von Tetrachlorcyclopropen an Cyclobutadien

300 mg (1.56 mmol) Cyclobutadieneisentricarbonylkomplex und 800 mg (4.49 mmol) Tetrachlorcyclopropen werden bei 0°C a) in 10 ml Äthanol, b) in 35 ml Äther/Aceton (1:2.5) gelöst und heftig gerührt. Sodann werden sukzessive 2 g Cer(IV)ammoniumnitrat in die Lösung gegeben. Nach Aufhören der Gasentwicklung gießt man auf 100 ml Eiswasser und extrahiert fünfmal mit je 15 ml Äther. Trocknen des Äthers über Na₂SO₄, Filtrieren und Abziehen am Rotationsverdampfer liefert Produktgemische, deren ¹H-NMR-Spektrum in keinem Fall auf ein Addukt schließen läßt. Die Gemische werden nicht näher untersucht.

3-Cyanocyclopropen (B19)

4.5 g (17.37 mmol) B18 werden in der beschriebenen Thermolyseapparatur (s. S. 268) sublimiert (120°C, 0.01 Torr) und durch die 400°C heiße Sublimationszone geleitet. Die Sublimationszeit beträgt 90 min. Eine Mischung von Phthalsäuredimethylester und Ausgangsmaterial sammelt sich unmittelbar hinter der heißen Zone, und 3-Cyanocyclopropen (verunreinigt mit Spuren von Phthalsäuredimethylester, aber bereits als Dienophil verwendbar) wird in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen.

Nochmalige Destillation (50°C, 15 Torr) ergibt reines 3-Cyanocyclopropen.

Ausbeute: 0.25 g (3.85 mmol, 22.14%)

IR: 3175, 2240, 1670 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.92$ t 3-H $J = 1.5$ Hz
7.17 d 1-H, 2-H

Darstellung von Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en-3-carbonsäurenitril (B20)

200 mg (3.08 mmol) B19 werden zusammen mit 700 mg (3.65 mmol) Cyclobutadieneisentricarbonylkomplex in 15 ml Äthanol gelöst. Unter heftigem Rühren gibt man innerhalb 60 min 6 g (20 mmol) Ce(IV) ammoniumnitrat in die Lösung. Sobald keine CO -Entwicklung mehr vorhanden ist, gießt man den gesamten Ansatz auf 100 ml Eiswasser und extrahiert vier- bis fünfmal mit Äther. Nach Trocknen des Extraktes über Na_2SO_4 wird der Äther abdestilliert. Zurück bleiben 150 mg Rohprodukt, aus dem man durch präparative Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2 , $R_f = 0.8$) das Produkt gewinnt (50 mg, 13.88%).

IR (CCl_4): 3080, 3040, 3020, 2980, 2240, 1350, 1290, 1150, 875 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 117$ (M^+ , 22%), 116 (100%), 91 (22%), 90 (98%),
89 (74%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 84, S. 198

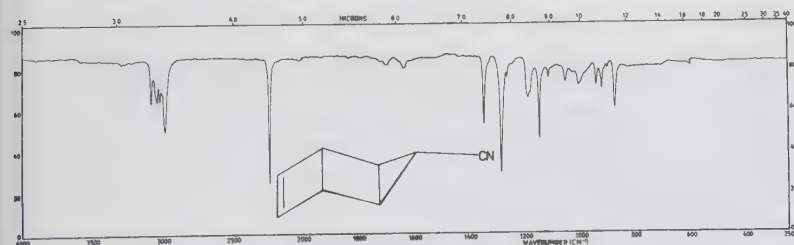


Abb. 181: IR-Spektrum von B20

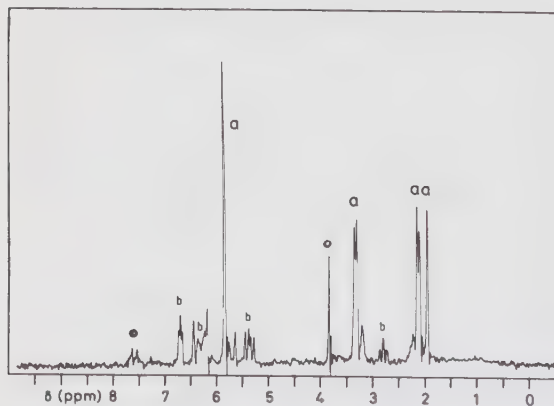
Bestrahlung von B20

50 mg (5.81 mmol) B20 löst man in 100 ml hochgereinigtem Acetonitril, spült 20 min lang mit hochgereinigtem N_2 (99.999 %) und bestrahlt dann (Quarz, Hanau, 150 W, Hg-Hochdrucklampe) unter weiterem ständigem Durchleiten von Stickstoff. Eine erste $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische

Kontrolle nach 3 h zeigt nur geringe Produktbildung an. Nach weiteren 15 h Belichtung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der braune Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Elution mit Äther liefert nach dessen Entfernen lediglich 5 mg eines farblosen Öles. Dieses enthält (gemäß ^1H -NMR-spektroskopischer Kontrolle) ca. 50% B20 neben einer Vielzahl anderer Produkte.

Thermolyse von B20

20 mg (0.19 mmol) B20 werden in 0.3 ml CCl_4 gelöst und in ein NMR-Rohr überführt. Nach Spülen der Lösung mit Argon und Abschmelzen des Rohres wird dieses in ein temperaturkonstantes Ölbad getaucht. Beginnend bei 100°C wird die Temperatur nach jeweils 1 h um 20°C erhöht. B20 bleibt stabil bis 140°C . Bei 160°C lagert es sich in 7-Cyanotropiliden um. Nach 40 min liegt ein 50:50 Gemisch von B20 und 7-Cyanotropiliden vor.



a = B20
 b = 7-Cyanotropiliden
 = Phthalsäuredi-
 methylester
 (Verunreinigung
 von B20)

Abb. 182: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) des Thermolysates von B20 nach 25 min

Belichtung von 36; 3-Oxa-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan
 (1 α , 2 β , 4 β , 6 α , 8 α) (B26)

350 mg (2.61 mmol) des Epoxides 36 werden in 300 ml hochgereinigtem Acetonitril unter ständigem Durchleiten von 99.999proz. Stickstoff bestrahlt (Hanau Q81, Quarzfilter). Die Reaktion wird

gaschromatographisch verfolgt (Carbowax 20M, 2.5%, 140°C) und nach 100 h abgebrochen ($R_t=3.5$ min): B_{26} ($R_t=2.0$ min) = 1:1. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Filtrieren des Rückstandes über eine kurze Kieselgelsäule erhält man 100 mg eines Rückstandes, aus dem B_{26} gaschromatographisch (Carbowax 20M, 2.5%, präparative Säule, 140°C, $R_t = 10$ min) als farbloses Öl isoliert wird.

IR (CCl_4): 3080, 3005, 2960, 2930, 2900, 2860, 1460, 1450, 1410, 1160, 1125, 1100, 1040, 940 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 136$ (M^+ , 17%), 117 (33%), 92 (33%), 91 (42%), 79 (100%), 78 (25%), 77 (38%)

^1H -NMR: s. Abb. 87, S. 204

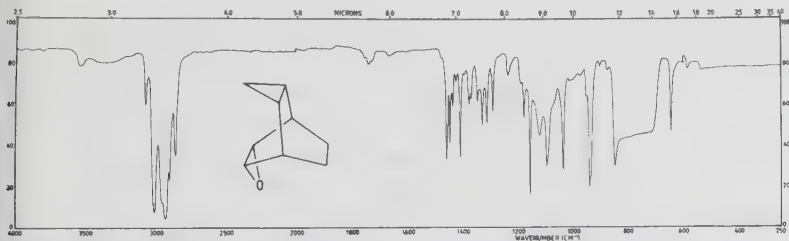


Abb. 183: IR-Spektrum von B_{26}

3-Oxa-pentacyclo[6.4.0.0^{2,4}.0^{5,9}.0^{10,12}]dodec-6-en-6,7-dicarbonsäure-
dimethylester (1 α , 2 β , 4 β , 5 α , 8 α , 9 α , 10 α , 12 α) B_{27} und 3-Oxa-pen-
tacyclo[6.4.0.0^{2,4}.0^{5,9}.0^{10,12}]dodec-6-en-6,7-dicarbonsäuredimethyl-
ester (1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 8 α , 9 α , 10 α , 12 α) (B_{28})

100 mg (0.38 mmol) 241 werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 0.3 g Na_2HPO_4 und 120 mg (0.68 mmol) mCpB versetzt und dann 12 h bei 10°C gerührt. Danach wird von Unlöslichem abgesaugt. Das Filtrat wäscht man dreimal mit je 20 ml einer gesättigten $NaHCO_3/Na_2SO_3$ -Lösung (1:1), einmal mit H_2O und trocknet über Na_2SO_4 . Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird dünnschichtchromatographisch (Benzol/Essigester 9:1) aufgearbeitet. Fraktion 1 ($R_f=0.4$) enthält 80 mg (76.3%) des farblos öligen Produktes B_{27} , Fraktion 2 16mg (15.8%) des ebenfalls farblos öligen B_{28} .

B27:

IR (CCl_4): 3010, 2950, 2850, 1725, 1630, 1435, 1290, 1270, 1240,
1155 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 276$ (M^+ , 3%), 245 (38%), 244 (31%), 217 (32%),
216 (35%), 185 (42%), 163 (100%), 157 (50%),
129 (88%), 128 (77%), 115 (34%), 81 (56%), 77 (48%),
59 (55%), 51 (37%), 39 (42%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 88, S. 206

$^{13}\text{C-NMR}$: s. S. 207

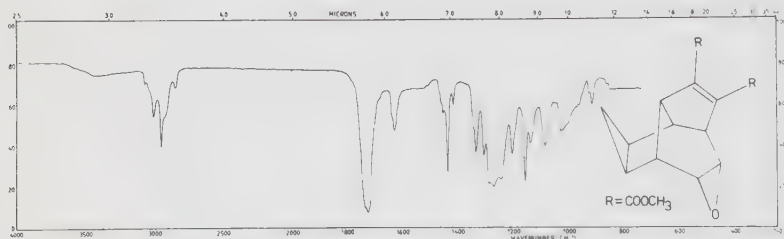


Abb. 184: IR-Spektrum von B27

B28:

IR (CCl_4): 3010, 2960, 1730 (br), 1640, 1435, 1290, 1270, 1245,
1160 cm^{-1}

MS (70 eV): $m/e = 276$ (M^+ , 8%), 245 (42%), 244 (41%), 215 (25%), 185
(56%), 163 (30%), 157 (61%), 129 (100%), 128 (77%),
115 (46%), 92 (56%), 91 (55%), 77 (54%), 59 (67%),
51 (39%), 39 (49%)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 89, S. 207

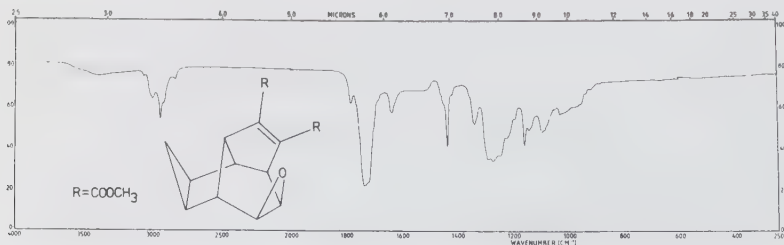


Abb. 185: IR-Spektrum von B28

LITERATUR

- 1 G.W. Holbert, L.B. Weiss, B. Ganem, Tetrahedron Lett. 1976, 4435
- 2 H. Hart, S.-M. Chen, Tetrahedron Lett. 1975, 2363
- 3a W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Ann. 560, 1 (1948)
- b A.C. Cope, M. Burg, J. Am. Chem. Soc. 74, 168 (1962)
- c A.C. Cope, R.W. Gleason, J. Am. Chem. Soc. 84, 1928 (1962)
- 4a S. Masamune, H. Cuts, M.G. Hogben, Tetrahedron Lett. 1966, 1017
- b W.G. Dauben, D.L. Whalen, Tetrahedron Lett. 1966, 3743
- 5 J.R. Malpass, N.J. Tweddle, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 1247
- 6 H.-D. Scharf, Angew. Chem. 86, 576 (1974)
- 7a M. Oda, Y. Kayama, Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1974, 2019
- b W. Adam, I. Erden, Tetrahedron Lett. 1979, 2781
- c W. Adam, M. Balci, J. Org. Chem. 44, 1189 (1979)
- 8 R.N. Warrener, R.A. Russell, R.Y.S. Tan, Tetrahedron Lett. 1978, 1585
- 9a R.S.H. Liu, Tetrahedron Lett. 1969, 1409
- b R.D. Miller, E. Hedaya, J. Am. Chem. Soc. 91, 5401 (1969)
- c C.M. Anderson, J.B. Brenner, I.W. McCay, R.N. Warrener, Tetrahedron Lett. 1968, 1255
- d S.F. Nelson, J.F. Gillespie, Tetrahedron Lett. 1969, 5059
- e R.D. Miller, D.L. Dolce, V.Y. Merriit, Tetrahedron Lett. 1979, 1845
- 10 T. Sasaki, K. Kanematsu, N. Okamura, J. Org. Chem. 40, 3322 (1975)
- 11a W. Nutakul, R.P. Thummel, A.D. Taggart, J. Am. Chem. Soc. 101, 770 (1979)
- b G. McMullen, G. Sedelmeier, R. Hildebrandt, H. Fritz, H. Prinz-bach, Tetrahedron Lett. 1979, 3847
- c G. McMullen, Privatmitteilung
- 12a E.L. Allred, B.R. Beck, J. Am. Chem. Soc. 95, 2393 (1973)
- b H.H. Westberg, E.N. Cain, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 91, 7512 (1969)
- 13 D. Seebach in: Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. IV, 4, S. 1
- 14 H.W. Whitlock, Jr., P.F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837 (1971)
- 15 H.-P. Böhm, Diplomarbeit, Freiburg 1973, & lit. cit.
- 16 D. Burger, Dissertation, Freiburg 1979
- 17 F. Heinrich, W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1880
- 18 M. Maas, geplante Dissertation, Freiburg
- 19 K.-H. Müller, Dissertation, Freiburg 1981
- 20 O.L. Chapman, D.S. Weiss, Org. Photochemistry 1973, 197

- 21 W.C. Agosta, J.M. Takakis, *Tetrahedron Lett.* 1978, 531
- 22 P.K. Freeman, D.M. Balls, D.J. Brown, *J. Org. Chem.* 33, 2211 (1968)
- 23a E. Osawa, K. Shimada, M. Kodama, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2353 & lit. cit.
- b Y. Terada, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3303
- 24 W.C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2493 (1979)
- 25 J.J. Dugan, P. de Mayo, M. Nisbet, J.R. Robinson, M. Anchel, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2838 (1966)
- 26 H. Prinzbach, M. Klaus, W. Mayer, *Angew. Chem.* 81, 902 (1969)
- 27 S. Kagabu, pers. Mitteilung
- 28a P.R. Story, S.R. Fahrenholtz, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 527 (1964)
- b H. Bingmann, Dissertation, Freiburg 1978
- c O. Schweikert, Dissertation, Freiburg 1980
- d K.H. Lehr, Dissertation, Freiburg 1980
- 29 R. Gompper, K.-H. Etzbach, *Angew. Chem.* 90, 630 (1978)
- 30 S. Kagabu, Dissertation, Freiburg 1975
- 31a H. Prinzbach, W. Eberbach, H. Hagemann, G. Philippossian, *Chem. Ber.* 107, 1957 (1974)
- b S.F. Nelson, J.F. Gillespie, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3259
- c H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippossian, *Chem. Ber.* 107, 1971 (1974)
- 32 R.W. Hoffmann, R. Schüttler, *Chem. Ber.* 108, 844 (1975)
- 33 G.W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* 1977, 747
- 34 K. Hirao, Y. Kajikawa, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1791
- 35 J.T. Lumb, G.H. Whitham, *Tetrahedron* 21, 499 (1965)
- 36 R.S. Bly, F.B. Culp Jr., R.K. Bly, *J. Org. Chem.* 35, 2235 (1970)
- 37 C.D. Gutsche, *Org. React.* 8, 364 (1954)
- 38 R.W. Alder, R. Baker, J.M. Brown, *Mechanism in Organic Chemistry* Wiley-Interscience 1971, S. 5
- 39 D.S. Kabakoff, J.C.G. Bünzli, J.F.M. Oth, W.B. Hammond, J.A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1510 (1975)
- 40 W. Adam, J.C. Chang, *Int. J. Chem. Kin.* 1, 487 (1969)
- 41 G. Kaupp, *Ann.* 1973, 844
- 42 G.W. Klumpp, *Reaktivität in der organischen Chemie II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 322
- 43 G.W. Klumpp, *ibid.*, S. 435
- 44a J.C. Martin, J.W. Timberlake, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 978 (1970)
- b D. Kaufmann, A. de Meijère, *Tetrahedron Lett.* 1979, 787
- c P.J. Krusic, P. Meakin, J.P. Jesson, *J. Phys. Chem.* 75, 3438 (1971)
- d M.H. Baghal-Vayjooee, S.W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2838 (1979)

- 45 H.-D. Beckhans, Privatmitteilung
- 46 B. Maillard, D. Forest, K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 98, 7024, (1976)
- 47 E.M. Engler, J.D. Andose, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973)
- 48 N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977)
- 49 K.W. Egger, A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973)
- 50a H.E. O'Neal, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kin. 2, 423 (1970)
- b L.M. Stephenson, T.A. Gibson, J. I. Braumann, J. Am. Chem. Soc. 95, 2849 (1973)
- 51 P.v.R. Schleyer, D.E. Williams, K.R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970)
- 52 H.K. Hall, Jr., C.D. Smith, J.H. Baldt, J. Am. Chem. Soc. 95, 3197 (1973)
- 53 R.B. Turner, P. Goebel, B.J. Mallon, W.v.E. Doering, J.F. Coburn, Jr., M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968)
- 54 K.B. Wiberg, H.A. Cannon, J. Am. Chem. Soc. 98, 5411 (1976)
- 55 W.v.E. Doering, K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 97, 5512 (1975)
- 56 C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 92 479 (1980)
- 57 T.J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973)
- 58 J.E. Baldwin, A.H. Andrist, R.K. Pinschmidt Jr., Acc. Chem. Res. 5, 402 (1972)
- 59 E.L. Allred, A.L. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 93, 1300 (1971)
- 60a C.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 88, 4273 (1966)
- b H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 16, 17 (1968)
- c G. Kaupp, H. Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971)
- 61 J. Werp, Dissertation, Freiburg 1978
- 62 K.H. Lehr, Dissertation, Freiburg 1980
- 63a E. Osawa, J. Org. Chem. 42, 2621 (1977)
- b Zaripov, Izvestija Akademii Nauk Sojuza Sovetskich S.R. 1970, 1963
- 64 A. de Meijère, Ch. Weitemeyer, O. Schallner, Chem. Ber. 110, 1504 (1977)
- 65 W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Ann. 560, 1 (1948)
- 66 G.J. Fray, R.J. Hilton, J.M. Teire, J. Chem. Soc. C, 1966, 592
- 67 W. Hückel, E. Goth, Ber. 58, 447 (1925)
- 68 W.G. Dauben, G.T. Rivers, R.J. Twieg, W.T. Zimmermann, J. Org. Chem. 76, 887 (1976) & lit. cit.
- 69a W.G. Dauben, C.H. Schallhorn, D.L. Whalen, J. Am. Chem. Soc. 93, 1446 (1971)
- b L.A. Paquette, J.C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. 92, 2584 (1970)
- 70a A.C. Cope, P.A. Trumbull, E.R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. 80, 2844 (1958)

- b E.M. Kaiser, C.G. Edmonds, S.D. Grubb, J.W. Smith, D. Tramp, J. Org. Chem. 36, 330 (1971)
- 72 E.J. Corey, J.W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647
- 73 K. Alder, K. Heimbach, R. Reuthe, Ber. 91, 1516 (1958)
- 74a G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964); 97, 3150 (1964)
- b J. Daub, M. Ehrhardt, V. Trautz, Chem. Ber. 109, 2197 (1976)
- c H.W. Moore, J. Am. Chem. Soc. 86, 3398 (1964)
- 75a s. lit. cit. 20
- b K.N. Houk, Chem. Rev. 76, 1 (1976)
- c W.G. Dauben, G. Lodder und I. Ipaktschi, Topics in Current Chemistry 54, Springer Verlag, New York 1975, s. 73
- d K. Schaffner, Tetrahedron 32, 641 (1976)
- 76a N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc. Menlo Park, California 1978, 543
- b s. lit. cit. 75c
- 77 K.G. Hancock, R.O. Grider, Chem. Comm. 1972, 580
- 78 H.E. Zimmerman und G.L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc. 88, 183 (1966)
- 79 W.G. Dauben, M.S. Kellog, J.I. Seeman, W.A. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. 92, 1786 (1970)
- 80a J.I. Seeman, H. Ziffer, Tetrahedron Lett. 1973, 4409; 4413
- b R.L. Coffin, R.G. Carlson, R.S. Givens in: Abst. of 167th Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, CA., April 1 - 5, p. ORGN - 80
- 81 L.P. Tenney, D.W. Boykin Jr., R.E. Lutz, J. Am. Chem. Soc. 88, 1835 (1966)
- 82a L.A. Paquette, R.F. Eizember, O. Cox, J. Am. Chem. Soc. 90, 5153 (1968)
- b D.W. Jones, G. Kneen, Chem. Comm. 1972, 1038
- c I.R. Williams, H. Ziffer, Tetrahedron 24, 6725 (1968)
- d I.R. Williams, H. Ziffer, Chem. Comm. 1967, 194; 468
- e K.N. Honk, D.J. Northington, J. Am. Chem. Soc. 94, 1387 (1972)
- f I. Gloor, K. Schaffner, O. Jeger, Helv. Chim. Acta 54, 1864, 1971
- 83 s. lit. cit. 75c
- 84a R.S. Givens, W.F. Oettle, R.L. Coffin, R.G. Carlson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3957 (1971)
- b R.S. Givens, W.F. Oettle, J. Am. Chem. Soc. 93, 3963 (1971)
- c D.I. Schuster, M. Axelrod, J. Auerbach, Tetrahedron Lett. 1963, 1911
- d J. Ipaktschi, Chem. Ber. 105, 1840 (1972)
- e G.O. Schenck, R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963)
- 85a R.I. Chambers, B.A. Marples, Tetrahedron Lett. 1971, 4531
- b H. Sato, N. Furutaki, K. Nakanishi, J. Am. Chem. Soc. 94, 2150 (1972)
- 86 G. Quinkert, G. Cimbollek, G. Buhr, Tetrahedron Lett. 1966, 4573

- 87a S.W. Benson u. G.B. Kistiakowski, J. Am. Chem. Soc. 64, 80 (1942)
b R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 81, 5541 (1959)
c R.F. Klemm, D.N. Morrison, P. Giederson, A.T. Blades, Can. Jour. Chem. 43, 1934 (1965)
- 88 W.H. Krsy, I.C. Duggan, M.S. Pai, J. Am. Chem. Soc. 92, 5785 (1970)
89 P. Yates, L. Kilmurry, Tetrahedron Lett. 1964, 1739
90 Y. Fukuda, T. Negoro, K. Kimura, Y. Odaira, J. Org. Chem. 45, 177 (1980)
91 W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K.H. Kaiser, G. Wiech, G. Quinkert, Fortschritte der chemischen Forschung 46, Springer Verlag, Berlin 1974, S. 181
92 D.R. Morton, N.J. Turro, Advances in Photochemistry 9, John Wiley and sons, New York 1974, S. 197
93 N.J. Turro, W.E. Farneth, A. Devaquet, J. Am. Chem. Soc. 98, 7425 (1976)
- 94a I. Zirner und S. Winstein, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 235
b W.R. Roth und B. Peltzer, Angew. Chem. 76, 378 (1964)
c W.R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965)
d R.T. Taylor und L.A. Paquette, Angew. Chem. 87, 488 (1975)
- 95a H.A.J. Carless, E.K.C. Lee, J. Am. Chem. Soc. 92, 6683 (1970)
b G.M. Breuer, E.K.C. Lee, J. Phys. Chem. 75, 989 (1971)
- 96a N.J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth, Chem. Reviews 78, 125 (1978)
b I. Erikson, K.K. Jespersen, M.A. Ratner, D.J. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 97, 5596 (1975)
- 97 R.S. Givens, W.F. Oettle, R.L. Coffin, R.G. Carlson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3957 (1971)
98 S.A. Monti, D.J. Bucheck, I.C. Shepard, J. Org. Chem. 34, 3080 (1969)
99 H.-D. Scharf, Angew. Chem. 86, 567 (1974)
- 100 W.R. Roth, B. Peltzer, Ann. 685, 56 (1965)
101 G. Mehta und A. Srikrishna, Tetrahedron Lett. 1979, 3187
102 M. Maas, Diplomarbeit, Freiburg 1979
103 R.S. Givens, W.F. Oettle, R.L. Coffin, R.G. Carlson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3957 (1971)
104 J.M. Takakis, W.C. Agosta, J. Am. Chem. Soc. 101, 2383 (1979)
105 J. Michl, Mol. Photochem. 4, 257 (1972)
106 P.S. Engel, M.A. Schexnayder, H. Ziffer, J.I. Zeemann, J. Am. Chem. Soc. 96, 924 (1974)
107 P.S. Engel, C.J. Nalepa, R.A. Leckonby, W.K. Chae, J. Am. Chem. Soc. 101, 6435 (1979)
- 108a M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959)
b M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963)

- 109 A. Gamba und R. Mondelli, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2133
- 110 K.B. Wiberg, D.E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5124 (1969)
- 111 C.H. Kranch, S. Farid, G.O. Schenck, *Chem. Ber.* 99, 625 (1966)
- 112 E.J. Corey, N.F. Feiner, *J. Org. Chem.* 45, 757 (1980)
- 113 W. Lüttke, S. Braun, *Angew. Chem.* 84, 346 (1972)
- 114 H.P. Böhm, Dissertation Freiburg 1978
- 115 L.H. Sutcliffe, S.M. Walker, *J. Phys. Chem.* 71, 1555 (1967)
- 116 H.D. Martin, Dissertation, Freiburg 1969
- 117a W.G. Dauben, G.J. Fonker, D.S. Noyce, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2579 (1956)
- b W.G. Dauben, E.J. Blanz, J. Jill, R. Micheli, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3752 (1956)
- 118 M. Maas, geplante Dissertation, Freiburg
- 119 L.R. Smith, G.E. Gream, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* 42, 927 (1977)
- 120a R.O. Hutchins, B.E. Maryanoff, C.A. Milewski, *Chem. Comm.* 1971, 1097
- b R.O. Hutchins, R.J. Bertsch, D. Hoke, *J. Org. Chem.* 36, 1568 (1971)
- c R.O. Hutchins, D. Kandasamy, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6131 (1973)
- 121 J.L. Ripoll, *Tetrahedron Lett.* 1980, 463
- 122 M.N. Das, F. Kern, T.D. Coyle, W.D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6271 (1954)
- 123a A.T. Blades, *Can. J. Chem.* 47, 615 (1969)
- b T.H. McGee, A. Schleifer, *J. Phys. Chem.* 76, 963 (1972)
- 124a A.T. Blades, H.S. Sandhu, *J. Phys. Chem.* 77, 1316 (1973)
- b T.H. McGee, A. Schleifer, *J. Phys. Chem.* 77, 1317 (1973)
- 125 H.E. O'Neal, S.W. Benson, *J. Phys. Chem.* 72, 1866 (1968)
- 126 G. Wolf, *Helv. Chim. Acta* 55, 1446 (1972)
- 127a A.T. Cocks, K.W. Egger, J.C.S. Perkin II, 1973, 835
- b P.W. Schiess, P. Fünfschilling, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5191; *ibid.* 1972, 5195
- 128 H.M. Frey, H. Hopf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973, 2016
- 129 R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen, W. Hechtel, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5215
- 130 M. Brookhart, G.O. Nelson, G. Scholes, R.A. Watson, *J.C.S. Chem. Comm.* 1976, 195
- 131 P.W. Schiess, M. Wisson, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2389
- 132 K.W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1745 (1973)
- 133 R.J. Ellis, M.M. Frey, *J. Chem. Soc.* 1964, 4184
- 134 A.T. Cocks, W. Egger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* 1972, 2014
- 135 A.T. Cocks, H.M. Frey, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 2564
- 136 A.T. Cocks, W. Egger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1972, 211

- 137a B. Halton, M.A. Battiste, R. Rehberg, C.L. Deyrup, M.E. Brennan, J. Am. Chem. Soc. 89, 5964 (1967)
- b E.L. Allred, J.C. Minshaw, Chem. Comm. 1969, 1021
- c E.L. Allred, K.J. Voorhees, J. Am. Chem. Soc. 95, 620 (1973)
- 138 A. Diaz, J. Org. Chem. 45, 150 (1980)
- 139 M. Engelhard, Dissertation, Göttingen 1974
- 140 W.R. Roth, B. Peltzer, Ann. 685, 56 (1965)
- 141 G.L. Lange, E. Neidert, Can. J. Chem. 51, 2207 (1972)
- 142 R.C. Cookson, N.S. Wariyar, J. Chem. Soc. 1956, 2302
- 143 J.W.H. Watthey, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 85, 3715 (1963)
- 144 H. Prinzbach, Homobenzenoid Transition States in σ - π -Isomerisation Reactions, ISNA III, San Francisco 1977
- 145 P.v.R. Schleyer, J.E. Williams, K.R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92, 2377 (1970)
- 146 Übersicht: H.M. Frey, Advances in Physical Organic Chemistry Vol. 4 (1966), S. 147
- 147 J.B. Hendrikson, J. Am. Chem. Soc. 83, 4537 (1961)
- 148 T.L. Hill, J. Chem. Phys. 16, 399 (1948)
- 149 H.P. Böhm, Dissertation 1978, Freiburg
- 150 J. Dale, Stereochemie und Konformationsanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 148
- 151a R. Hollands, D. Becker, A. Gandemer, I. Polonsky, Tetrahedron 24, 1633 (1968)
- b s. lit. cit. 24
- 152 A. Gaudemer in: 'Stereochemistry, Fundamentals and Methods', Editor H.B. Kagan, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, Vol. 1, S. 95
- 153a S. Iwasaki und S. Nozoe, Natural Products Chemistry, Vol. 1, K. Nakanishi, T. Goto, S. Itô, S. Natori und S. Nozoe, Ed., Academic Press 1974, S. 98
- b I. Horibe, K. Tori, K. Takeda, T. Ogino, Tetrahedron Lett. 1973, 735
- 154 P.S. Wharton, D.W. Johnson, J. Org. Chem. 38, 4117 (1973)
- 155 P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964)
- 156 K. Takeda, I. Horibe, H. Minato, J.C.S. Perkin I 1973, 2212
- 157 I.G. Traynham, H.H. Hsieh, Tetrahedron Lett. 1969, 3905
- 158 W.v.E. Doering, W.R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962)
- 159 R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen, H. Schmid, Nachr. Chem. Tech. 1976, 394
- 160 R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
- 161 G.W. Klumpp, Reaktivität in der org. Chem., Bd. II, Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 434
- 162 L. Kaplan, J. Org. Chem. 33, 2531 (1968)
- 163 H.-M. Frey, Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 4, S. 147 (1966) & lit. cit.

- 164 R. Hug, G. Fräter, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 54, 306 (1971)
- 165 K.B. Wiberg, R.A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3395 (1968)
- 166 S.W. Staley, T.J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1292 (1971)
- 167 E. Vogel, H. Kiefer, W.R. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 442 (1964)
- 168 R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen, W. Hechtel, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5215
- 169a S. Masamune, C.G. Chin, K. Hojo, R.T. Seidner, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4804 (1967); *ibid.* 90, 1680 (1968)
- b S. Masamune, R.T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5286 (1968)
- 170 R.E.K. Winter, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1207
- 171 H.M. Frey, *Trans. Faraday Soc.* 58, 957 (1962); 59, 1619 (1963); 60, 83 (1964); 61, 861 (1965)
- 172a W.R. Roth, B. Peltzer, *Angew. Chem.* 76, 378 (1964)
- b I.E. Baldwin, M.S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4696 (1972)
- 173 I.E. Baldwin, M.S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3969 (1971), & lit cit.
- 174 R. Hug, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 1829 (1972)
- 175 J. Jaz, J.P. Davreux, *Bull. Soc. Chim. Belge* 74, 370 (1965)
- 176 I.E. Baldwin, M.S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3969 (1971)
- 177 C. Moreau, F. Rouessac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 3433
- 178 Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer-Verlag Berlin 1976
- 179 B.P. Saxena, O. Koul, K. Tikku, C.K. Atal, *Nature* 270, 512
- 180a M.R. Willcott, V.H. Cargle, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4310 (1969)
- b M.R. Willcott, V.H. Cargle, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 723 (1967)
- c I.I. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3688 (1970)
- d P.H. Mazzocchi, H.J. Tamburin, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7220 (1970)
- e R.A. Clark, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2279
- 181 K.W. Egger, A.T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* 56, 1537 (1973)
- 182 A.T. Cocks, K.W. Egger, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1973, 199 & lit cit.
- 183 W. Spielmann, D. Kaufmann, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 90, 470 (1978) & lit cit.
- 184a H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely, H. Vera-Rivera, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1243
- b H. Vera-Rivera, *Diplomarbeit*, Freiburg 1978
- 185a W.v.E. Doering, W.R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963)
- b P.P. Gaspar, *Dissertation*, Yale-University, New Haven 1961
- 186a J. Haywood-Farmer, R.E. Pincock, J.I. Wells, *Tetrahedron* 22, 2007 (1966)

- b G.W. Klumpp, A.H. Veefkind, W.L. de Graaf, F. Bickelhaupt, Ann. 706, 47 (1967)
- c B. Halton, M.A. Battiste, R. Rehberg, C.L. Deyrup, M.E. Brennan, J. Am. Chem. Soc. 89, 5964 (1967)
- 187 H.E. Simmons, R.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 80, 5323 (1958); 81, 4256 (1959)
- 188a S. Winstein, J. Sonnenberg, L. de Vries, J. Am. Chem. Soc. 81, 6523 (1959)
- b S. Winstein, J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc. 83, 3235 (1961)
- c Review: H. E. Simmons, T.L. Clairns, S.A. Vladuchick, C.M. Hoiness, Org. React. Vol. 20, J. Wiley & Sons, New York 1973, S. 1
- 189 J.M. Denis, C. Girard, J.M. Conia, Synthesis 1972, 549
- 190 E. LeGoff, J. Org. Chem. 29, 2048 (1964)
- 191 C.D. Poulter, E.C. Friedrich, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 91, 6892 (1969)
- 192 J.H.H. Chan, B. Rickborn, J. Org. Chem. 37, 738 (1972)
- 193 E.P. Blanchard, H.E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 86, 1337 (1964)
- 194 E.J. Corey, G. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1979, 399
- 195a K.G. Untch, R.J. Kurland, J. Am. Chem. Soc. 85, 346 (1963)
- b F.A.L. Anet, M. Ghiaci, J. Am. Chem. Soc. 102, 2528 (1980) & lit. cit.
- 196 T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. 101, 159 (1979) & lit. cit.
- 197a H.J. Altenbach, Dissertation, Köln 1973
- b E. Schmidbauer, Dissertation, Köln 1975
- 198 H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, Chem. Ber. 109, 2823 (1976)
- 199 R. Schwesinger, Diplomarbeit, Freiburg 1971
- 200 W. Spielmann, D. Kaufmann, A. de Meijere, Angew. Chem. 90, 470 (1978)
- 201a J. Dale in Topics in Stereochemistry, Ed. N.L. Allinger, E.L. Eliel, J. Wiley&sons, New York Vol. 9, 199 (1976)
- b J. Dale, Angew. Chem. 78, 1070 (1966)
- 202 G. Buemi, G. Favini, F. Zucarello, J. Mol. Struct. 5, 101 (1970); 8, 459 (1971)
- 203 J.A. Berson, S.S. Olin, E.W. Petrillo Jr., P. Bickart, Tetrahedron 30, 1639 (1974)
- 204 H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1971 (1974)
- 205a H.P. Böhm, Dissertation, Freiburg 1978
- b M. Engelhard, Dissertation, Göttingen 1974
- 206 H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert, H.H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976) & lit. cit.
- 207 M. Breuninger, Dissertation, Freiburg 1977

- 208 C.H. Krüger, G. McMullen, H. Prinzbach, unveröffentlicht
- 209 W. Spielmann, H.H. Fick, L.U. Meyer, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1976, 4057
- 210 H.W. Whitlock Jr., P.F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837
- 211 D. Burger, H.P. Schal, H. Prinzbach, unveröffentlicht
- 212 J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 471 (1978)
- 213 R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, Chem. Ber. 112, 3318 (1979)
- 214a R. Schwesinger, H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 625 (1975)
- b R. Schwesinger, H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973)
- 215 D.E. Penny, I.C.S. Perkin II 1976, 36
- 216 R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977)
- 217 H. Prinzbach, M. Maas, Tetrahedron Lett. im Druck
- 218 M. Maas, pers. Mitteilung
- 219 N.C. Crossley, A.C. Darby, H.B. Henbest, J.J. McCullough, B. Nicholls, M.F. Stewart, Tetrahedron Lett. 1961, 398
- 220 S.A. Cereface, E.K. Fields, J. Org. Chem. 41, 355 (1976)
- 221 R. Breslow, L.M. Maresca, Tetrahedron Lett. 1977, 623
- 222 L.M. Stephenson, T.A. Gibson, J. Am. Chem. Soc. 96, 5624 (1974)
- 223 K. Tori, T. Komeno, T. Nakagawa, J. Org. Chem. 29, 1136 (1964)
- 224a H. Prinzbach, D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)
- b H.J. Altenbach, Dissertation, Köln 1973
- 225 E. Vedejs, R.A. Shepard, J. Am. Chem. Soc. 41, 742 (1976)
- 226 M. Jones Jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 4236 (1967)
- 227 H.E. Zimmerman, G.L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc. 86, 1443 (1964)
- 228a T. Miyashi, H. Kawamoto, T. Mukai, Tetrahedron Lett. 1977, 4623
- b T. Miyashi, T. Nakajo, H. Kawamoto, K. Akiyama, T. Mukai, Tetrahedron Lett. 1979, 151
- 229 H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1971 (1974)
- 230 C.D. Nenitzescu, M. Avram, I.I. Poyany, G.D. Matescu, M. Fârcașin, Academia Republicii Populare Romîne, Studii si cercetari de chimie, Bukarest, 11, 7 (1963)
- 231 A. Karpati, A. Rave, J. Deutsch, A. Mandelbaum, J. Am. Chem. Soc. 95, 4244 (1973)
- 232 M. Klaus, Dissertation Freiburg 1969
- 233 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag Stuttgart 1973, S. 122 ff
- 234 K.H. Lehr, Dissertation Freiburg 1980, S. 107
- 235 H.E. Zimmerman, P.S. Mariano, J. Am. Chem. Soc. 91, 1718 (1969)
- 236 G. Kaupp, Ann. 1973, 844
- 237a G.S. Hammond, N.J. Turro, A. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 83, 4674 (1961)

- b H.E. Zimmerman, R.N. Binkley, R.S. Givens, G.L. Grunewald, M.A. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 91, 3316 (1969)
- 238a J. R. Edman, J. Am. Chem. Soc. 91, 7103 (1969)
- b R.R. Sauers, A. Shurpik, J. Org. Chem. 33, 799 (1968)
- c H. Prinzbach, M. Thyes, Chem. Ber. 104, 2489 (1971)
- 239 G. Greig, J.C.J. Thynne, Trans. Farad. Soc. 62, 3338 (1966); 63, 1369 (1967)
- 240 W.S. Trahanovsky, C.C. Ong, J. Am. Chem. Soc. 92, 7174 (1970)
- 241 A. Effio, D. Griller, K.U. Ingold, A.L.J. Beckwith, A.K. Serelis, J. Am. Chem. Soc. 102, 1734 (1980)
- 242 L.A. Paquette, M.J. Kukla, J. Am. Chem. Soc. 94, 6874 (1972)
- 243 R. Sustmann, H. Schmidt, Chem. Ber. 112, 1440 (1979)
- 244 H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktionen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972
- 245 L.M. Jackman, S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, S. 230
- 246 D.C. Tardy, J. Am. Chem. Soc. 101, 1508 (1979) & lit cit.
- 247 M.C. Flowers, D.E. Penny, Int. J. Chem. Kin. 5, 469 (1973)
- 248 W.v.E. Doering, W.R. Roth, Angew. Chem. 75, 30 (1963)
- 249 D. Burger, Diplomarbeit, Freiburg 1973
- 250 R.C. Haddon, Tetrahedron Lett. 1974, 4303 & lit cit.
- 251a H. Prinzbach, W. Eberbach, G. von Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965)
- b P.K. Freeman, D.G. Kuper, V.N.M. Rao, Tetrahedron Lett. 1965, 3301
- c H. Prinzbach, D. Hunkler, Angew. Chem. 79, 232 (1967)
- d H. Prinzbach, D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)
- e H. Prinzbach, W. Auge, M. Basbudak, Helv. Chim. Acta 54, 759 (1971)
- f A. de Meijere, O. Kaufmann, O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971)
- g H. Prinzbach, M. Klaus, W. Mayer, Angew. Chem. 81, 902 (1969)
- h M. Klaus, H. Prinzbach, Angew. Chem. 83, 292 (1971)
- i R.S. Liu Tetrahedron Lett. 1969, 1409
- k P.K. Freeman, D.M. Balls, J. Org. Chem. 32, 2354 (1967)
- l J.A. Ors, R. Srinivasan, K.H. Brown, T. Baum, L.S. White, pers. Mitteilung
- m H. Prinzbach, W. Eberbach, Chem. Ber. 101, 4083 (1968)
- n W. Eberbach, H. Prinzbach, Organic Photochemical Synthesis Vol. 2, 104 (1976)
- o A. de Meijere, Ch. Weitemeyer, O. Schallner, Chem. Ber. 110, 1504 (1977)
- p H. Prinzbach, E. Druckrey, Tetrahedron Lett. 1968, 4285

- 252a P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* 54, 1072 (1971)
- b H. Prinzbach, G. Sedelmeier, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* 89, 111 (1977)
- 253a G. Sedelmeier, H. Prinzbach, H.-D. Martin, *Chimia* 33, 329 (1979)
- b G. Sedelmeier, Dissertation Freiburg 1979
- 254 W.H.F. Sasse, P.J. Collin, G. Sugowdz, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3373
- 255 M. Schwarz, A. Besold, E.R. Nelson, *J. Org. Chem.* 30, 2425 (1965)
- 256a G.N. Fickes, Th.E. Metz, *J. Org. Chem.* 43, 4057 (1978) & lit. cit.
- b E. Haselbach, M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* 59, 2635 (1976)
- 257 H. Iwamura, Y. Tanabe, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1987 & lit. cit.
- 258 D.M. Lemal, J.P. Lokensgard, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5934 (1966)
- 259 H.P. Schal, Diplomarbeit, Freiburg 1976
- 260 A. de Meijere, I. Erden, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1837
- 261a G.N. Schrauzer, P. Glockner, *Chem. Ber.* 97, 2451 (1964)
- b H.E. Zimmerman, G.L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1443 (1964)
- 262 D. Hunkler, Dissertation, Freiburg 1969
- 263 M. Avram, E. Sliam, C.D. Nenitzescu, *Ann.* 636 184 (1960)
- 264 W. Eberbach, J.C. Carré, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1145
- 265 R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hofmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* 89, 414 (1977)
- 266a L.A. Paquette, M.J. Kukla, S.V. Ley, S.G. Traynor, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4756 (1977)
- b s. lit. cit. 10
- 267a H. Prinzbach, W. Auge, *Angew. Chem.* 81, 222 (1969)
- b H.J. Herr, Dissertation, Freiburg 1972
- c H. Prinzbach, W. Auge, M. Basbudak, *Helv. Chim. Acta* 54, 759 (1971)
- 268 A.C. McDonald, J. Trotter, *Acta Cryst.* 19, 456 (1965)
- 269a E. Müller, H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3037
- b s. lit. cit. 251 p
- c J. Kottwitz, H. Vorbrüggen, *Synthesis* 1975, 636
- d J.R. Peyser, Th.W. Flechtner, *J. Org. Chem.* 41, 2028 (1976)
- 270 L.A. Paquette, L.M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5128 (1971)
- 271 L. Watts, J.D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3253 (1965)
- 272 S.W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2478 (1966)
- 273 M.T. Goldstein, A.H. Gerwitz, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4417
- 274a H. Prinzbach, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* 51, 438 (1968)
- b H.-D. Martin, *Chem. Ber.* 107, 477 (1974) & lit. cit.
- c T. Toda, C. Tanigawa, A. Yamae, T. Mukai, *Tetrahedron* 31, 1597 (1975) & lit. cit.

- 275a R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907
b H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173
276 G. Kaupp, K. Rösch, Angew. Chem. 88, 185 (1976)
277 H. Prinzbach, M. Klaus, Angew. Chem. 81, 289 (1969)
278 G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977)
279 A.T. Blomquist, E.C. Winslow, J. Org. Chem. 10, 156 (1945)
280 W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 99, 4272 (1977) & lit. cit.

LEBENS LAUF

25.12.1947 Hans Peter Schal, geboren als Sohn des Kraftfahrers
Hans Hermann Schal und seiner Ehefrau Grete, geb.
Olsson, in Heide i. Holstein

1954 - 1958 Grundschule in Heide

1958 - 1964 Realschule in Heide, Abschluß: Mittlere Reife

April 1964 - Chemielaborantenlehre bei der Deutschen-Erdöl-Ak-
Spet. 1967 tiengesellschaft, Erdölwerke Holstein bei Heide. Be-
such der Berufsschule in Meldorf, Kreis Süderdith-
marschen.

Okt. 1967 Chemielaborant bei der Landwirtschaftlichen Unter-
Jan. 1970 suchungs- und Forschungsanstalt der Landwirtschafts-
kammer Schleswig-Holstein in Kiel
Gleichzeitiger Besuch des Abendgymnasiums in Kiel

Jan. 1970 - Vorbereitung auf die Reifeprüfung

Jan. 1971 Ablegung der Reifeprüfung am Abendgymnasium in Kiel

Febr. 1971 - Ferienarbeit als Chemielaborant bei den Nordmark-
März 1971 Werken (BASF AG) in Ütersen

April 1971 Beginn des Chemiestudiums in Freiburg i. Br.

April 1973 Diplom-Chemiker-Vorexamen

Nov. 1975 - Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof.
Juni 1976 Dr. H. Prinzbach

Juli 1976 Diplom-Chemiker-Hauptexamen

Aug. 1976 - Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter der
Dez. 1980 Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach. Während
dieser Zeit war ich zunächst als wissenschaftlicher
Mitarbeiter und dann als wissenschaftliche Hilfskraft
beschäftigt.

Seit Januar 1980 bin ich als wissenschaftlicher An-
gestellter (Assistent) am Chemischen Laboratorium
der Universität Freiburg tätig.



